

CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNG

Herausgegeben von
Professor Dr. JULIUS SCHMIDT
an der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.

IV. Band: HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNGEN

Von
Dr. A. Berthoin
Mitglied des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.



HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNGEN.

Von

DR. A. BERTHEIM

Mitglied des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.



664

547.03

N13

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten.

Copyright 1913 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart.

Vorwort.

Die Zeit, wo die organischen Arsenverbindungen in einem V das großen „Ballstein“ ein bescheidenes Dasein fristeten, ist von Von Ehrlich zu neuem Leben erweckt, hat dieses Gebiet einen a ordentlichen Aufschwung genommen. Zahlreiche neue Körper sind thesiert, in ihrem biologischen Verhalten erforscht, und schließli gemeinsamer Arbeit der Biologen und Chemiker Arsenverbindungen gefunden worden, die heute als wertvolle Heilstoffe allgemeines Inte beanspruchen und im großen dargestellt werden. Diese glänzende wicklung rechtfertigt eine monographische Behandlung, um so mehr die Ergebnisse der neueren Forschung zum großen Teil in weniger l zugänglichen Schriften, medizinischen Abhandlungen, Patenten und Pa sammeldungen, niedergelegt sind.

Bei der Bearbeitung des Stoffes war zunächst Beschränkung boten. Eine Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Biologie Chemie, ein näheres Eingehen auf die einschlägige, mächtig angewach biologische, chemotherapeutische und medizinische Literatur mußte mir in Rücksicht auf den verfügbaren Raum und aus anderen Grn versagen. Es sind daher nur bei der Beschreibung der wichtigsten bindungen kurze Angaben über ihre biologischen Eigenschaften usw. macht. Dagegen habe ich mich bestrebt, eine erschöpfende Darstell des chemischen Materials zu geben, unter Heranziehung der gesam also auch der älteren, chemischen Literatur und unter Aufzählung einzelner Verbindungen auf Grund eines natürlichen Einteilungsprinzips. Hierin unterscheidet sich mein Buch von bereits vorliegenden Arbeiten.

die nur ausgewählte Kapital oder einfache Zusammenstellungen bringen. Ich hoffe, daß die von mir getroffene Einrichtung sowohl dem Chemiker als auch allen denen, die auf dem jungen und aussichtsvollen Gebiete der Chemotherapie arbeiten, willkommen und von Nutzen sein wird. Eine Schwierigkeit liegt natürlich darin, daß die Materie noch in lebhaftem Flusse begriffen ist. Doch bietet sich vielleicht Gelegenheit, wenn die Wogen sich einmal mehr geglättet haben, die vorliegende Darstellung durch einen Ergänzungsband oder in anderer Weise zu vervollständigen.

Frankfurt a. M., im Juni 1918.

Alfred Berthelm.

Inhalt.

Einleitung.

Übersicht über das Gesamtgebiet der organischen Arsenverbindungen.
Einteilung und Nomenklatur
Tabelle 1: Grundformen der organischen Arsenverbindungen

Erster Teil.

Arsinverbindungen der Fettsreihe.

Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen aliphatischer Arsinverbindungen

I. Die primären Arsinverbindungen	
1. Primäre Arsine	
2. Primäre Halogenarsine	
3. Primäre Arsinoxyde und -monosulfide	
4. Primäre Arsintrihalogenide	
5. Primäre Arsinester	
6. Primäre Alkylarsindisulfide	
7. Primäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem bzw. vervielfachtem A- atom	
II. Die sekundären Arsinverbindungen	
1. Sekundäre Arsine	
2. Sekundäre Halogenarsine	
3. Sekundäre Arsinoxyde und -monosulfide	
4. Sekundäre Arsintrihalogenide	
5. Sekundäre Arsinester und die entsprechenden Arsinsulfide	
6. Sekundäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetra- diarsine, Katalyle	
III. Die tertiären Arsinverbindungen	
1. Tertiäre Arsine	
Tabelle 2: Homologe tertiäre Arsine	
2. Tertiäre Arsintrihalogenide	
3. Tertiäre Arsinoxyde und -sulfide	
Anhang: Die sog. Hexalkylarsoniumverbindungen	
IV. Die quartären Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen Einfachere Arsoniumverbindungen	

Zweiter Teil.

Arsinverbindungen der aromatischen Reihe.

Seite

Allgemeines. Zusammenstellung von Synthesen aromatischer Arsinverbindungen	40
--	----

I. Die primären Arsinverbindungen 41

1. Primäre Arsin	41
a) Mit Kohlenwasserstoffrest	41
b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest	45

2. Primäre Halogenarsine	47
a) Mit Kohlenwasserstoffrest	47
Tabelle 4: Homologe Arylhalogenarsine	49
b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest	50
Tabelle 5: Homologe und substituierte Dialkylamino-aryl-halogenarsine	51

3. Primäre Arsinoxyde	53
a) Mit Kohlenwasserstoffrest	53
Tabelle 6: Homologe Arylarsinoxyde	55
b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest	55
Tabelle 7: Alkylierte Amino-aryl-arsinoxyde	58

4. Primäre Arsinonossulfide	60
a) Mit Kohlenwasserstoffrest	60
b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest	61
Tabelle 8: Dialkylamino-aryl-arsinonossulfide	63

5. Primäre Arsintrichloride und -oxychloride (-bromide)	62
Tabelle 9: Homologe Arsintri- und -oxyhalogenide	63

6. Die primären Arsinäuren	64
Allgemeines	64

a) Primäre Arsinäuren mit Kohlenwasserstoffrest	65
Tabelle 10: Homologe Arylarsinäuren	68

b) Primäre Arsinäuren mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest	69
--	----

a) Halogenierte Arylarsinäuren	69
--	----

f) Nitro- und Nitro-halogen-substituierte Arylarsinäuren	70
--	----

g) Nitro-, Azo- und Azoxybenzol-arsinäuren	73
--	----

h) Amino-aryl-arsinäuren	74
------------------------------------	----

<i>Ortho</i> -Amino-arylarsinäuren	75
--	----

<i>Meta</i> -Amino-arylarsinäuren	75
---	----

<i>Para</i> -Amino-arylarsinäuren	81
---	----

p-Amino-phenylarsinäure und deren Salze. — Halogenierte

p-Amino-arylarsinäuren. — Nitrierte *p*-Amino-phenylarsin-

 säuren. — Homologe *p*-Amino-arylarsinäuren.

a) Arylierte Amino-arylarsinäuren	95
---	----

<i>Ortho</i> -Reihe. — <i>Para</i> -Reihe	96
---	----

c) Harzstoffabkömmlinge der 4-Amino-aryl-arsinäuren	101
---	-----

d) Arylglycid-arsinäuren	102
------------------------------------	-----

e) Azonitroverbindungen der <i>p</i> -Amino-phenylarsinäure	103
---	-----

f) Azofarbstoffe von <i>p</i> -Amino-phenylarsinäuren	103
---	-----

Ortho-Reihe. — *Para*-Reihe. — Homologe der 4-Oxyphenyl-aminosäure.

a) Carboxylierte Aryl-aminosäuren	118
v) Aminosäuren des <i>ortho</i> -Aminophenols	128
h) Aminosäuren des <i>ortho</i> - und <i>para</i> -Phenylendiamins	127
e) Aminosäuren mit komplizierterem Ringsystem	130
z) Mercurierte Aminosäuren	122

7. Primäre Aryl-arsindialsäure, -arsenquinsäure und -sulfarsäuren	123
---	-----

8. Primäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Arsenoverbindungen. — Allgemeines	126
--	-----

a) Arsenverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten	127
--	-----

Tabelle 12: Homologe Arsenobenzole	129
--	-----

b) Arsenverbindungen mit substituierten Kohlenwasserstoffresten. Allgemeines	129
--	-----

a) Halogenierte Arsenverbindungen	128
---	-----

β) Nitrierte Arsenverbindungen	128
--	-----

γ) Amino-arsenobenzole	144
----------------------------------	-----

δ) Arylierte Amino-arsenobenzole	145
--	-----

e) Arseno-aryl-glykine	145
----------------------------------	-----

ζ) Alkylierte Amino-arsenobenzole	148
---	-----

Tabelle 13: Homologe Verbindungen	149
---	-----

η) Oxy-arsenobenzole	149
--------------------------------	-----

θ) Carboxylierte Arsenobenzole	150
--	-----

ι) Arsenverbindungen des <i>ortho</i> - und <i>para</i> -Aminophenols. — 2,5-Diamino-4,4'-dioxi-arsenobenzol. — Salvarin. — Derivate. — Neosalvarin. — Methylierte Diamino-dioxi-arsenobenzole. — Homologe und Isomere	152
--	-----

κ) Arsenverbindungen des <i>ortho</i> -Phenylendiamins	162
--	-----

λ) Unsymmetrische Arsenverbindungen	162
---	-----

Die sekundären Arsinverbindungen	164
--	-----

1. Sekundäre Arsine	164
-------------------------------	-----

2. Sekundäre Halogenarsine	164
--------------------------------------	-----

3. Sekundäre Arsinoxyde und -hydroxyde	167
--	-----

4. Sekundäre Arsinosulfide	168
--------------------------------------	-----

5. Sekundäre Arsinohalogenide	170
---	-----

6. Sekundäre Arsinuren	171
----------------------------------	-----

a) Mit Kohlenwasserstoffresten	171
--	-----

b) Mit substituierten Kohlenwasserstoffresten	175
---	-----

a) Mit Nitrogruppen	175
-------------------------------	-----

β) Mit Aminogruppen	176
-------------------------------	-----

γ) Mit Hydroxylgruppen	179
----------------------------------	-----

δ) Mit Carboxylgruppen	180
----------------------------------	-----

e) Mit komplizierterem Ringsystem	181
---	-----

7. Sekundäre Arsinodialsäure, -arsindialsäure und -thioarsinsäuren	182
--	-----

8. Sekundäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetra-aryl-diamine	182
---	-----

	Seite
Tabelle 14: Fettsäureamide, tertiäre Amine	185
β) Mit nur aromatischen Radikalen	185
Tabelle 15: Homologe, tertiäre Amine	188
b) Mit substituierten Kohlenwasserstoffresten	190
α) Mit Nitro- und Aminogruppen	190
β) Mit Alkylalkoxygruppen	193
γ) Mit Carboxylgruppen	194
2. Tertiäre Arindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide	195
a) Mit Kohlenwasserstoffresten	195
α) Mit fetten und aromatischen Radikalen	195
Tabelle 16: Tertiäre fettsäureamische Arindihalogenide und -perhalogenide	198
β) Mit aromatischen Radikalen	198
Tabelle 17: Homologe, tertiäre aromatische Arindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide	197
b) Mit substituierten Kohlenwasserstoffresten	200
α) Mit Nitrogruppen	200
β) Mit Carboxylgruppen	201
3. Tertiäre Arindihydroxyde und -oxyde	202
a) Mit Kohlenwasserstoffresten	202
Tabelle 18: Homologe, tertiäre Arindihydroxyde und -oxyde	204
b) Mit substituierten Kohlenwasserstoffresten	205
α) Mit Nitrogruppen	205
β) Mit Aminogruppen	207
γ) Mit Sulfogruppen	207
δ) Mit Carboxylgruppen	208
Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Tetra- und Polycarbonsäuren	208
α) Tertiäre Arindioxyde mit komplizierterem Ringsystem	211
4. Tertiäre Arinsulfide	211
a) Mit Kohlenwasserstoffresten	211
b) Mit substituierten Kohlenwasserstoffresten	214
V. Die quartären Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen	214
a) Mit Kohlenwasserstoffresten	214
b) Mit substituierten Kohlenwasserstoffresten	218
α) Halogenierte Arsoniumverbindungen	218
β) Arsoniumverbindungen mit Nitrogruppen	219
γ) Arsoniumverbindungen mit Aminogruppen	219
δ) Arsoniumverbindungen mit Oxygruppen	219
Tabelle 19: Homologe Arsoniumverbindungen	220
α) Arsoniumverbindungen mit Carboxylgruppen, Arsenbeisäure	222
γ) Arsoniumverbindungen mit Ketalgruppen, Arsenketalbeisäure	222
Indexregister	229

Abkürzungen im Texte.

bew. = beziehungsweise.

ca. = circa.

D. = Dichte.

D²⁰ = Dichte bei 20°.

Hlg. = Halogen.

n. = normal.

S. = Seite.

Sd. = Siedepunkt.

Sd.₇₆₀ = Siedepunkt unter 760 mm Druck.

Sm. = Schmelzpunkt.

s. d. = siehe diese (n, a).

spec. Gew. = spezifisches Gewicht.

tert. = tertiär.

u. ff. = und folgende.

Verb. = Verbindung.

vgl. = vergleiche.

Am. = American chemical Journal.

Ar. = Archiv der Pharmazie.

A. = Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmazie).

A. Spl. = Annalen-Supplementband.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

C. = Chemisches Zentralblatt.

C. r. = Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences.

Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung.

Diss. = Dissertation.

D.R.P. = Deutsches Reichs-Patent.

Engl. P. = Englisches Patent.

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.

J. pr. = Journal für praktische Chemie.

P.-Anm. = Patentausschreibung.

Rep. Chem. = Repertorium der Chemiker-Zeitung.

Soc. = Journal of the chemical Society.

Z. f. physik. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Berichtigungen.

S. 202, Zeile 10 von oben: Diärbory-triphenyl-arsindichlorid statt Diärbory-triphenyl-arsinoxyd.

„ „ 19 „ „ Phenylthiylbenzoesäure-äthylster-chlorid statt Phenylthiylbenzoesäureesterchlorid.

S. 203, Tabelle 18:

Nachzutragen: Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsinoxyd, $(C_6H_{11})_3AsO$, Sm. 203—204°, aus dem Oxychlorid oder Dibromid mit alkoholischem Kali, Michaelis, A. 231, 240.

Einleitung.

Übersicht über das Gesamtgebiet der organischen Arsenverbindungen. Einteilung und Nomenklatur.

Denkt man sich im Arsenwasserstoff, AsH_3 , die Wasserstoffatome der Reihe nach durch Alkyle oder Aryle ersetzt, so erhält man Verbindungen, die in Anlehnung an die in analoger Weise aus dem Ammoniak, NH_3 , entstehenden Amine als Arsine bezeichnet werden. Es entsprechen sich also:

RAsH_2
Monoalkyl(aryl)-
arsin

R_2AsH
Dialkyl(aryl)-
arsin

R_3As
Trialkyl(aryl)-
arsin

RNH_2
Monoalkyl(aryl)-
amin

R_2NH
Dialkyl(aryl)-
amin

R_3N
Trialkyl(aryl)-
amin

In derselben Weise, wie die tertiären Amine in quartäre Ammoniumverbindungen, können auch die Trialkyl(aryl)arsine in Arsoniumverbindungen übergehen:

R_3AsJ
Arsoniumjodid

$\text{R}_4\text{N}^+\text{J}^-$
Quartäres Ammoniumjodid

Nun besitzt jedoch das Arsen im Gegensatz zum Stickstoff einen mehr metallischen Charakter, es zeigt die Neigung, seine nicht an Kohlenstoff gebundenen Valenzen durch negative Elemente, wie Halogene, Sauerstoff, Schwefel, abzusättigen. Bedenkt man, daß hierbei das Arsenatom sowohl dreiwertig als fünfwertig figurieren kann, so kann man sich ein Bild machen von der großen Fülle von Kombinationen, die sich den eigentlichen Arsinen anschließen. Und doch ist der Kreis der Möglichkeiten damit noch nicht geschlossen. Es treten weiter Substanzen auf, die sich von einem verdoppelten Arsenatom ableiten; man kennt bisher zwei derartige Typen, denen die Symbole



zugrunde liegen. Alle diese Körper nun kann man unter dem allgemeinen Namen „Arsinverbindungen“ zusammenfassen. Sie lassen sich einteilen in primäre, sekundäre, tertiäre, quartäre Arsinverbindungen, je nach der Anzahl der Kohlenstoffreste, die mit einem Arsenatom verknüpft sind; die vom Symbol $-\text{As}=\text{As}-$ abgeleitete Substanz



gehört also zu den primären Arsinverbindungen, weil die Proportion besteht:

$$\frac{\text{Anzahl der Radikale}}{\text{Arsenatome}} = \frac{2}{2} = 1.$$

Die höchste Anzahl von Kohlenstoffresten, die ein Arsenatom zu binden vermag, ist theoretisch fünf; ein einziger Vertreter dieser Klasse, das Pentamethylarsin $(\text{OH}_3)_5\text{As}$, ist tatsächlich bekannt.

Die Nomenklatur der Arsinverbindungen ist einfach und ergibt sich meist ohne weiteres aus der Konstitutionsformel. Die primären Verbindungen, die sich vom Symbol



ableiten, werden als Arsenoverbindungen bezeichnet, weil sie in ihrem Bau den Asoverbindungen entsprechen:



Eine Bemerkung ist weiter zu machen betreffs der sekundären Verbindungen. Das in diesen auftretende Radikal



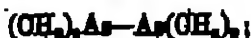
wird in der Methylreihe ($\text{R}=\text{OH}_3$) Kakodyl¹⁾ genannt und danach der Name der meisten Dimethylarsinkörper gebildet, z. B.



Bisweilen wird diese Art der Bezeichnung auch auf die homologen und die aromatischen sekundären Verbindungen ausgedehnt:



Kakodyl schlechtweg heißt auch das vom Doppelatom $=\text{As}-\text{As}=$ abgeleitete Tetramethyldiarsin



¹⁾ Diese Bezeichnung, vom griechischen *kakodys*, stinkend, abgeleitet, wurde von Berzelius vorgeschlagen in Anbetracht der äußerst unangenehmen Eigenschaften des freien Kakodyls.

man hat hier den historischen Namen beibehalten, obwohl es nach den Ergebnissen der späteren Forschung richtig „Dikakodyl“ heißen müßte. Analog spricht man von Phenylkakodyl = Tetraphenyl-diarsin



In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Typen der organischen Arsenverbindungen mit den ihnen zukommenden Benennungen zusammengestellt.

Grundformen der organischen Arsenverbindungen.

[R = Alkyl, Aryl, Alkaryl; Cl allgemein für Halogen.]

Tabelle 1.

Wertigkeitsstufe des As	Arsino	Chlorarsine Arsinchloride	Arsinooxyde	Arsinsulfide	Verbindungen mit verdoppeltem Arsenatom
-------------------------	--------	------------------------------	-------------	--------------	---

Primäre Arsinverbindungen.

As ^{III}	RA_sH_3 Monoalkyl- (aryl)arsin	RA_sCl_2 Monoalkyl- (aryl)chlorarsin	RA_sO Monoalkyl- (aryl)- arsinooxyd	RA_sS Monoalkyl- (aryl)- arsinsulfid	RA_s-AsR_2 Arsino- verbindung
As ^V		RA_sCl_4 Monoalkyl- (aryl)arsin- tetrachlorid	$RA_sO(OH)_2$ Monoalkyl- (aryl)- arsinohydroxyd	RA_sS_2 Monoalkyl- (aryl)- arsindisulfid	

Sekundäre Arsinverbindungen.

As ^{III}	R_2AsH Dialkyl- (aryl)arsin	R_2AsCl Dialkyl(aryl)- chlorarsin [Kakodyl- chlorid]	$(R_2As)_2O$ Dialkyl(aryl)- arsinooxyd [Kakodyl-oxyd]	$(R_2As)_2S$ Dialkyl(aryl)- arsinsulfid [Kakodyl- sulfid]	$R_2As-AsR_2$ Tetraalkyl- (aryldiarsin [Kakodyl]
As ^V		R_2AsCl_3 Dialkyl- (aryl)arsin- trichlorid [Kakodyl- trichlorid]	$R_2AsO(OH)$ Dialkyl(aryl)- arsinohydroxyd [Kakodyl- hydroxyd]	$(R_2As)_2S_2$ Dialkyl(aryl)- arsindisulfid [Kakodyl- disulfid]	

Tertiäre Arsinverbindungen.

As ^{III}	R_3As Trialkyl- (aryl)arsin				
As ^V		R_3AsCl_2 Trialkyl- (aryl)arsin- dichlorid	R_3AsO Trialkyl(aryl)- arsinooxyd	R_3AsS Trialkyl- (aryl)- arsinsulfid	

Wertig- keitsstufe des As	Arsine	Chlorarsine Arsinchloride	Arsäoxyde	Arsensäure	Verbin- dungen mit verdoppeltem Arsenatom
---------------------------------	--------	------------------------------	-----------	------------	--

Quartäre Arsinverbindungen.

AsV		R_4AsCl Tetraalkyl- (alkylaryl)- arsonium- chlorid	$R_4As(OH)$ Tetraalkyl- (alkylaryl)- arsonium- hydroxyd		
-----	--	--	---	--	--

Quintäre Arsinverbindungen.

AsV	$(OH)_5As$ Pentaoxymethyl- arsin				
-----	--	--	--	--	--

Erster Teil.

Arsinverbindungen der Fettreihe.

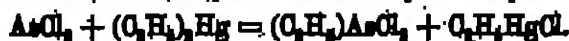
Die Arsinverbindungen der verschiedenen Klassen sind durch mannigfaltige Reaktionen untereinander verknüpft, die für die Synthese von fundamentaler Bedeutung sind. Denn viele Glieder der Reihe wurden nicht direkt, d. h. ausgehend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen, synthetisiert, sondern auf dem Umwege über zuvor dargestellte, andere Arsinverbindungen erhalten. Um diese Verhältnisse klar zu überblicken, möge hier, für die Fettreihe, der Beschreibung der einzelnen Körper eine Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen sämtlicher Haupttypen vorangestellt werden. Dabei sollen die schon angedeuteten chemischen Vorgänge, die von einer Arsinverbindung zu einer neuen führen, als Uebergangsreaktionen bezeichnet werden. Sie können sich abspielen einmal zwischen Substanzen mit gleicher Alkylzahl dadurch, daß Veränderungen an der Arsen-Gruppe vor sich gehen, sei es ohne Valenzwechsel des Arsenatoms, sei es unter gleichzeitigen Valenzwechsel. Eine zweite Kategorie von Uebergangsreaktionen führt von Verbindungen mit niedriger Alkylzahl zu solchen mit höherer, oder umgekehrt von Körpern mit höherer Alkylzahl zu solchen mit niedriger.

Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen aliphatischer Arsinverbindungen.

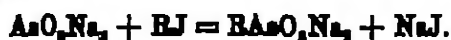
A. *Direkte Synthesen*, ausgehend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen.

I. Primäre Verbindungen.

a) Primäre Halogenarsine können durch Mitwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdialkyl erhalten werden:



b) Primäre Arsinsäuren entstehen in Form ihrer Natriumsalze ganz allgemein durch Einwirkung von Trinatriumarsenit auf Halogenalkyle:



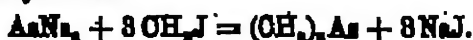
II. Sekundäre Verbindungen.

Durch Destillation von Arsen trioxyd mit essigsaurem Kalium resultiert im wesentlichen Kakodyloxyd:

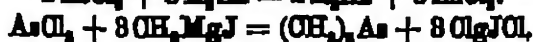
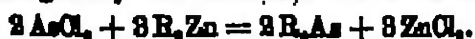


III. Tertiäre Verbindungen.

a) Aus Arsennatrium und Jodmethyl bildet sich (in geringer Menge) Trimethylarsin:

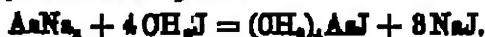


b) Tertiäre Arsine werden durch Einwirkung von Zinkalkyl oder Magnesiumhalogenalkyl auf Arsen trichlorid erhalten:

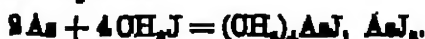


IV. Quartäre Verbindungen.

a) Hauptprodukt der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium ist Tetramethylarsoniumjodid:



b) Durch Erhitzen von elementarem Arsen mit Jodalkyl entstehen Doppelverbindungen aus Tetraalkylarsoniumverbindungen mit Arsen trijodid:



c) Erhitzt man, an Stelle von elementarem Arsen, Arsenlegierungen mit Jodalkylen, so werden, analog b), Doppelsalze der Tetraalkylarsoniumjodide erhalten, z. B. $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}, \text{ZnJ}_2$ oder $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}, \text{CdJ}_2$. In der gleichen Weise reagiert auch Arsenquecksilber:



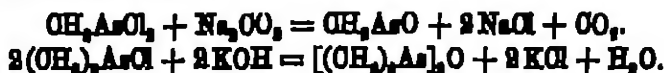
B. *Übergangsreaktionen* zwischen Verbindungen mit gleicher¹⁾ Alkylzahl.

I. Ohne Valenzwechsel des Arsenatoms.

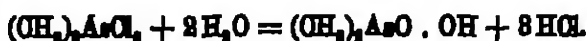
¹⁾ Unter „gleicher Alkylzahl“ wird verstanden, daß diejenige Anzahl Alkyle, die auf ein Arsenatom kommen, die gleiche bleibt.

a) Erweis von Halogen durch Sauerstoff (bzw. Hydroxyl).

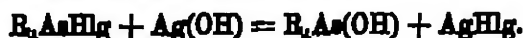
1. Primäre und sekundäre Halogenarsine geben mit Alkalien die entsprechenden Oxyde:



2. Kakodyltrichlorid reagiert schon mit Wasser nach der Gleichung:

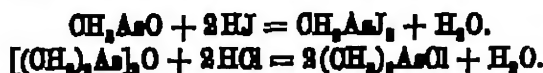


3. Die quartären Arsoniumhalogenide geben mit feuchtem Silberoxyd die entsprechenden Hydroxyde:

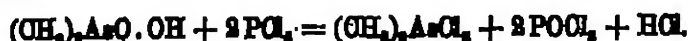


b) Erweis von Sauerstoff durch Halogen.

1. Die primären und sekundären Arsinoxyde geben mit Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden Halogenarsine:



2. Kakodylsäure gibt mit Phosphorpentachlorid Kakodyltrichlorid:

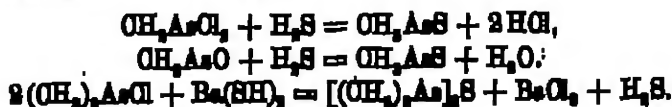


3. Die quartären Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwasserstoffsäuren in die entsprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

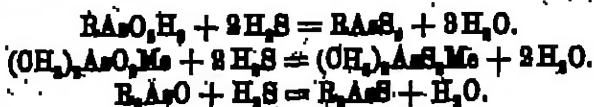


c) Erweis von Halogen oder Sauerstoff durch Schwefel.

1. Die primären und sekundären Halogenarsine, sowie die zugehörigen Arsinoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide über:



2. Die primären und sekundären Arsinsäuren, sowie die tertiären Arsinoxyde werden durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden (höheren) Sulfide übergeführt:



d) Radikalverdoppelung.

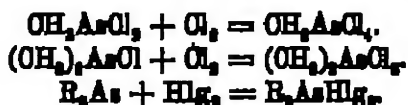
Kakodylchlorid geht durch Behandeln mit Zink in Kakodyl über:



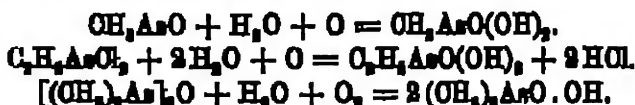
II. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit gleicher Alkylzahl, mit Valenzwechsel des Arsenatoms, und zwar

a) unter Uebergang des Arsenatoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.

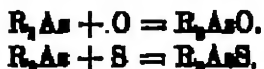
1. Anlagerung von Halogen an die primären und sekundären Halogenarsine, sowie an die tertiären Arsine:



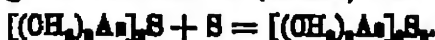
2. Oxydation der primären und sekundären Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom zu den entsprechenden Arsinsäuren:



3. Anlagerung von Sauerstoff oder Schwefel an die tertiären Arsine:



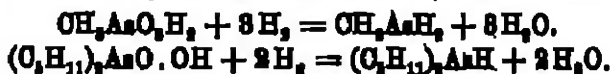
4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:



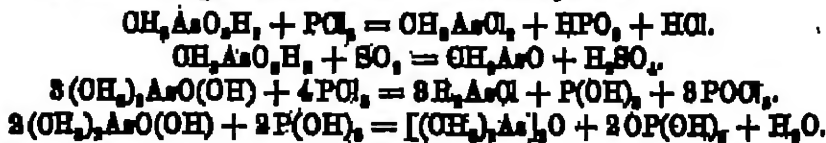
b) Mit Uebergang des Arsenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand.

Reduktion der primären und sekundären Arsinsäuren:

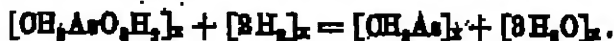
1. Zu Arsinen (mittels naszierenden H):



2. Zu Halogenarsinen und Arsinoxyden:



3. Zu Arsinverbindungen mit verdoppeltem bzw. vervielfachtem Radikal:



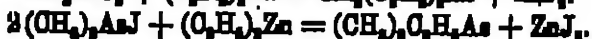
C. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit ungleicher Alkylzahl.

I. Ueberführung alkylärmerer in alkylreichere Verbindungen:

a) Uebergang primärer und sekundärer Arsine in quartäre Arsoniumverbindungen durch Einwirkung von Halogenalkyl:



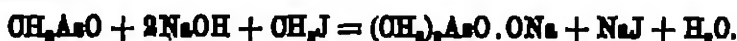
b) Uebergang primärer und sekundärer Halogenarsine in tertiäre Arsine durch Einwirkung von Zinkalkyl:



c) Einwirkung von Halogenalkyl auf Kakodyl, wobei Kakodylhalogenid und ein quartäres Arsoniumhalogenid entsteht:



d) Uebergang eines primären Arsinoxyds in eine sekundäre Arsenäure:



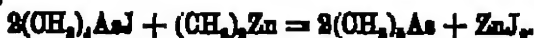
e) Uebergang eines sekundären Arsinoxyds in ein tertiäres Arsinoxyd:



f) Uebergang tertiärer Arsine in quartäre Arsoniumverbindungen:



g) Bildung von Pentamethylarsin aus Tetramethylarsoniumjodid:



II. Ueberführung alkylreicherer in alkylärmere Verbindungen.

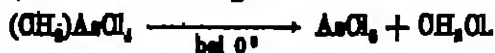
a) Uebergang quartärer Arsoniumverbindungen in tertiäre Arsine:



b) Uebergang eines sekundären Arsintrihalogenids in ein primäres Halogenarsin



c) Uebergang einer primären Arsenverbindung in eine alkylfreie, anorganische Arsenverbindung:



I. Die primären Arsinverbindungen.

1. Primäre Arsine.

Methylarsin, OH_2AsH_2 , entsteht durch Reduktion von Methylarsinsäure, $\text{OH}_2\text{AsO}_2\text{H}$, mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol.

Mittels festen Kohlendioxyds verdichtet, bildet es eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, kakodylartigem Geruch; Sd. $_{760}$ 2° . Es ist nicht selbstentzündlich, jedoch sehr leicht oxydabel, wobei Methylarsinoxyd, OH_2AsO , bzw. Methylarsinsäure entstehen. In Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff ist Methylarsin in jedem Verhältnis löslich, in Wasser löst es sich sehr wenig. Es besitzt kaum besondere Eigenschaften und ist sehr giftig [Palmer, Dehn, B. 84, 8594; Dehn, Am. 38, 120; 40, 117].

In analoger Weise wurden aus Äthyl- bzw. Propylarsinsäure die Homologen erhalten:

Äthylarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2$, Sd. 86° ; D. $_{20}$ 1,217 [Dehn, Am. 38, 148; 40, 118].

Propylarsin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{AsH}_2$, [Am. 40, 118].

2. Primäre Halogenarsine.

Methylarsindichlorid, Methylidichlorarsin, OH_2AsCl_2 , bildet sich aus Kakodyltrichlorid bei $40-50^\circ$ unter Abspaltung von Chlormethyl:



[Bayer, A. 107, 288], ferner aus Dimethylarsin, $(\text{OH}_2)_2\text{AsH}$, und Chlor, wobei wahrscheinlich $(\text{OH}_2)_2\text{AsCl}$ und $(\text{OH}_2)_3\text{AsCl}_3$ als Zwischenprodukte auftreten [Dehn und Wilcox, Am. 35, 16].

Endlich kann man nach Auger [C. r. 142, 1152] Phosphortrichlorid auf Methylarsinsäure einwirken lassen:



Methylarsindichlorid stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die von Wasser nicht zersetzt wird; Sd. 138° .

Methylarsindijodid, Methylidijodarsin, OH_2AsJ_2 , wurde zuerst von Bayer aus Methylarsinoxyd, OH_2AsO (s. d.), und Jodwasserstoffsäure [A. 107, 286], später von Klinger und Kretz aus dem Tetrajodid, OH_2AsJ_4 , durch Behandlung mit schwefliger Säure erhalten [A. 249, 159]. Zu seiner Darstellung verfährt man ähnlich, indem man auf Methylarsinsäure bei Gegenwart von überschüssiger Salz-

säure Jodkalium und schweflige Säure einwirken läßt [Auger, O. r. 142, 1151]. Es bildet lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Sm. 25°; oberhalb 200° verflüchtigt es sich unzersezt. Löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Aethylarsindichlorid, Aethyldichlorarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsCl}_2$, ist durch direkte Synthese zugänglich; es entsteht beim Zusammenbringen von Arsenichlorid und Quecksilberdiäthyl nach der Gleichung:



Schwach obstartig riechende, farblose Flüssigkeit vom Sd. 156°, von heftiger Reizwirkung auf die Haut sowie die Schleimhäute der Augen und der Nase; bewirkt eingesunkenes Atmen, Ohnmacht und lange andauernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Extremitäten. In Wasser ist es ziemlich löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnis mischbar [La Coste, A. 208, 83—84].

Aethylarsindibromid, Aethyldibromarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$. Äquimolekulare Mengen von Aethylarsin und Brom reagieren in Ätherlösung nach der Gleichung:



Die Umsetzung verläuft jedoch nicht glatt; nebenher entsteht ein ätherunlöslicher, brauner Körper. Das Bromarsin bildet ein Öl vom Sd. 192°. Vereinigt sich mit Platinchlorid zu der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2\cdot\text{PtCl}_4$, gelbbichweißen Kristallen [Dahn, Am. 40, 108—109].

Aethylarsindijodid, Aethyldijodarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsJ}_2$, kann analog dem Bromarsin aus Aethylarsin und Jod erhalten werden [Dahn, Am. 40, 108]. Entsteht ferner aus Diäthylarsinjodid und Jod nach der Gleichung:



[Guthrie, A. 116, 367].

8. Primäre Arsinoxyde und Arsinmonosulfide.

Methylarsinoxyd, CH_3AsO . Baeyer erhielt die Verbindung aus dem Dichlorid, CH_3AsCl_2 , durch Behandeln mit Kaliumcarbonat [A. 107, 281]. Der Bildung des Arsinoxyds aus dem Arsin und Luftsaurestoff wurde bereits oben gedacht. Zur Darstellung reduziert man nach Auger methylarsinsäures Natrium mit schwefliger Säure, bringt die Lösung unter Sodaazetat zur Trockne und extrahiert das Produkt mit Benzol [O. r. 187, 926]. Oder man geht von fertigem Methylarsindijodid, CH_3AsJ_2 , aus und kocht es in Benzollösung mit trockener Soda, bis Verfärbung eingetreten ist [Auger, O. r. 142, 1152]. Farblose Kristalle, die bei 95° schmelzen. Das Oxyd ist in Wasser löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und zersetzt sich beim Destillieren.

Methylarsinsulfid, CH_3AsS , entsteht aus dem Dichlorid, CH_3AsCl_2 , und Schwefelwasserstoff [Baeyer, A. 107, 279], ebenso aus dem Oxyd. Es bildet Blättchen oder kleine Säulen vom Sm. 110° , die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser lösen.

Äthylarsinsulfid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsS}$, scheint sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Äthylarsin zu bilden:



[Dohn, Ann. 40, 110].

4. Primäre Arsinotetrahalogenide.

Methylarsintetrachlorid, CH_3AsCl_4 . Zur Darstellung behandelt man das Dichlorid bei -10° mit Chlor:



Das so erhaltene kristallisierte Tetrachlorid schmilzt schon bei 0° nach der Gleichung:

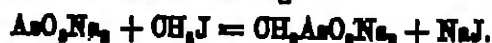


[Baeyer, A. 107, 274].

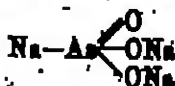
Methylarsintetrajodid, CH_3AsJ_4 , soll durch Versetzen einer konzentrierten Lösung von methylarsinsaurem Natrium mit starker Jodwasserstoffsäure, Aufnahmen der Abscheidung in Aether und Verdunsten des letzteren als Oel erhalten werden, das bei langem Stehen zu rotbraunen, sechseckigen Tafeln erstarrt [Klinger, Kraits, A. 249, 152].

5. Primäre Arsinosäuren.

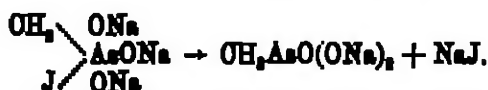
Methylarsinsäure, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, der Typus der primären Arsinosäuren, wurde von Baeyer durch Behandlung von Methylarsindichlorid, CH_3AsCl_2 , mit übermangligem Silberoxyd, oder von Methylarsinoxyd mit Quecksilberoxyd, Ueberführung ins Bariumsalz und Zerlegung des letzteren durch Schwefelsäure gewonnen [A. 107, 289]. Eine „direkte Synthese“ der Säure bzw. ihrer Salze fand G. Meyer [B. 16, 1440]; er ließ auf Trimatriumarsenit Jodmethyl in wässrig-alkoholischer Lösung einwirken. Dabei entsteht in guter Ausbeute methylarsinsaures Natrium nach der Gleichung:



Zur Erklärung des Vorgangs, der ein Seitenstück zur Bildung der Sulfosäuren aus Alkylsulfid und Halogenalkyl darstellt, kann man annehmen, daß das Trimatriumarsenit nach einer tautomeren Formel



reagiert, oder aber daß zunächst Jodmethyl angelagert, dann Jodnatrium abgespalten wird:



Durch diese „Meyersche Reaktion“, die später von Klinger und Kreutz [A. 249, 149] und von Dehn [Am. 88, 186] modifiziert wurde, ist das methylarsinsäure Natrium leicht zugänglich geworden; da es überdies im Handel ist (vgl. unten), so kann es heute zweckmäßig zur Darstellung sämtlicher übriger Methylarsinverbindungen benutzt werden.

Die Methylarsinsäure, die endlich auch noch aus dem Methylarsin durch Oxydation entstehen kann [Palmer und Dehn, B. 34, 8597], bildet nach Dufet [C. 02, II, 1498] monokline, bis mehrere Zentimeter lange, nach der Basis entwickelte und spaltbare Tafeln (Sm. 161°). Sie löst sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit, und zwar lösen sich 82,9 Teile in 100 Teilen Wasser von 22° [Dehn, M. Grath, C. 06, I, 1601]. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Methylarsindisulfid, OH_2AsS_2 . Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Magnesiameischung in der Kälte keine Fällung; erst beim Erhitzen fällt ein Niederschlag aus, der das Magnesiumsalz (also nicht Magnesium-Ammoniumsals) der Säure darstellt. Das gleiche Verhalten zeigen weiterhin die meisten primären Arsinsäuren (auch die aromatischen); die Reaktion kann also zu ihrem Nachweis dienen, ferner zu ihrer Erkennung neben Arsensäure und Trennung von der letzteren. [Vgl. Dehn, Am. 88, 189; Dehn, M. Grath, C. 06, I, 1601.] Zu diesem Ende versetzt man die (nicht zu konzentrierte) ammoniakalische Lösung mit Magnesiameischung: ein Niederschlag zeigt die Gegenwart von Arsensäure an. Nach längerem Stehen in der Kälte filtriert man und erhitzt das Filtrat zum Sieden; tritt dabei Fällung ein, so ist primäre Arsinsäure zugegen.

Auch mit Calciumchlorid gibt die ammoniakalische Lösung der Methylarsinsäure, sowie zahlreicher anderer primärer Arsinsäuren, erst beim Erwärmen einen Niederschlag des Calciumsalzes.

Von den Salzen der Methylarsinsäure ist bei weitem am wichtigsten das Dinatriumsalz, $\text{OH}_2\text{AsO}_2\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Seine Darstellung aus Natriumarsenit und Jodmethyl wurde bereits oben erwähnt. Es bildet ein weißes Kristallpulver, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion. Das Salz ist heute im Handel zu haben, da es teilweise unter dem Namen „Arrhenel“, medizinische Verwendung gefunden hat; es dient als Ersatz für anorganische Arsenpräparate bei

Hautkrankheiten, Malaria etc. [Gautier, C. r. 184, 329; vgl. auch Mouneyrat, C. r. 186, 696, 882. — D'Emilio jun., C. 02, II, 1277.] Hier ist auch das „Eneol“ zu nennen, das aus äquimolekularen Mengen Methylarsinsäure und Quecksilberalkylat hergestellt und in Wasser leicht löslich ist [Frey, Berliner klin. Wochenschr. 1911, 1171].

Mit der Zusammensetzung des Natriummethylarsinats sowie Methoden zu seiner titrimetrischen Bestimmung beschäftigen sich: Astruc, C. r. 184, 660; Adrian, Trillat, C. r. 184, 1231; über Nachweis und Bestimmung des Arsens im methylarsinsauren Natrium vgl. Bressani, C. 11, II, 1093; über die Giftigkeit Lannoy, C. 11, I, 30; über qualitative Reaktionen: Vitall, C. 08, II, 1416. Reaktionen, Bestimmung: Bougault, C. 08, I, 589 und 07, II, 1116.

Das Mononatriumsalz der Methylarsinsäure, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa}) + 8\text{H}_2\text{O}$, wurde durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von äquimolekularen Mengen freier Säure und Dinatriumsalz gewonnen [Astruc und Baud, C. r. 189, 818; s. auch thermoechemische Daten über die Natriumsalze]. Seine wässrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt; bei 180° verliert es sein Kristallwasser.

Methylarsinsaures Magnesium, $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kleine weiße Kristalle, leicht löslich in Säuren, schwer in Wasser [Dehn, Am. 28, 186]. Ueber die Darstellung vgl. unter Methylarsinsäure.

Methylarsinsaures Calcium, $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Erhitzen von wässriger Methylarsinammoniumlösung mit Calciumchlorid als kristallinischer Niederschlag [Klinger und Krewitz, A. 249, 180].

Methylarsinsaures Barium, $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, fällt aus der wässrigen Lösung durch Alkoholniederschlag in Nadeln [Baeyer, A. 107, 297].

Methylarsinsaures Silber, $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{Ag}$, aus dem Barium- oder Dinatriumsalz durch salpetersaures Silber, weiße perlmutterschimmernde Blättchen [Baeyer, A. 107, 298; Klinger und Krewitz, A. 249, 181].

Eisensalze: Leprince, C. 08, I, 280.

Quecksilbersalze: Rich. Meyers Jahrbuch der Chemie, 14, 299 (1904).

Alkaloidsalze: Vitall, C. 08, I, 1599.

Dijodmethylarsinsäure, $(\text{OH})_2\text{AsO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Erhitzen von amorphem Arsen mit Jodoform in Gegenwart von Benzol oder Toluol erhielt Anger [C. r. 145, 810] ein schwarzes, schwarzes Öl, das bei der Oxydation mit Salpetersäure Dijodmethylarsinsäure (neben Tetraiodmethylarsäure) gab. Die Verbindung bildet große, gelbliche, verwitternde Tafeln. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, das Silber Salz ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Dimethylpyroarsinsäure, $(\text{OH})_2\text{As}_2\text{O}_5\text{H}_2$. Beim Erhitzen im Wasserdampfstrom auf 150° geht die Methylarsinsäure unter Wasserverlust in die Pyroarsäure über:



Analog entsteht deren Natriumsalz durch Erhitzen von Mononatrium-methylarsinat. Mit Wasser wird aus den Pyrokörpern Methylarsinsäure, bzw. deren Natriumsalz, zurückgebildet [Baud, C. r. 189, 411].

Homologe Alkylarsinsäuren. Die zur Darstellung der Methylarsinsäure benutzte „Meyer'sche Reaktion“ ist weiterer Ausdehnung fähig; ersetzt man das Jodmethyl durch die homologen Halogenalkyle, so erhält man in bequemer Weise die homologen, primären Alkylarsinsäuren [Dehn]. Von diesen ist die

Äthylarsinsäure, $\text{OH}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$, zuerst 1860 von Cantonos (C. r. 50, 1028) durch Einwirkung von Silberoxyd auf Äthyl-diiodarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$, erhalten worden. Sie entsteht ferner nach La Coste [A. 208, 84] durch Behandeln des Äthylidichlorarsins mit verdünnter Salpetersäure. Ueber ihre Darstellung aus Jodäthyl und Kaliumarsenit vgl. Dehn, Am. 38, 129. Die Säure scheidet sich beim Eindunsten ihrer alkoholischen Lösung in kleinen farblosen Kristallen ab. Sm. 99,5°. 100 Teile Wasser lösen bei 27° 70 Teile, bei 40° 112 Teile, 100 Teile Alkohol (95%ig) bei 25° 89,4 Teile der Säure [Dehn und Mc. Grath, C. 06, I, 1601]. Unter der Einwirkung von Kaliumpermanganat wird Äthylarsinsäure zum Teil vollständig verbrannt, zum Teil in Essigsäure und Arsensäure gespalten [La Coste, A. 208, 85].

Äthylarsinsäures Kalium bildet nach La Coste [loc. cit.] eine farblose, strahlig kristallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser ansieht und zerfällt. Es ist auch in Alkohol löslich.

Äthylarsinsäures Magnesium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}_2\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Form dieses Salzes isolierte Dehn [Am. 38, 129] die nach der Meyer'schen Reaktion aus Jodäthyl und Kaliumarsenit gebildete Äthylarsinsäure. Die Verbindung scheidet sich in kleinen, knütteligen Massen aus und ist in Säuren leicht löslich.

Äthylarsinsäures Silber, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}_2\text{Ag}$, kristallisiert in gelblichen, perlmuttartig glänzenden Schuppen [La Coste].

Propylarsinsäure, $\text{OH}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$. Dehn erhielt die Säure aus Kaliumarsenit und n-Propyljodid. Aus dem Reaktionsgemisch wurde sie in Form des Magnesiumsalzes isoliert, letzteres durch die berechnete Menge Schwefelsäure zerlegt und die freie Arsinsäure mit Alkohol extrahiert [C. 06, I, 1601]. Sie bildet Nadeln vom Sm. 125°, die sich in Wasser und Alkohol lösen, nicht aber in Aether. 100 Teile Wasser lösen bei 26° 48 Teile der Säure. In völlig analoger Weise stellte Dehn [loc. cit.] auch die

Isoamylarsinsäure, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2\text{H}_2$, dar. Perlmutterglänzende Kristallschuppen; 100 Teile Wasser lösen bei 28° 0,82 Teile; 100 Teile Alkohol (95%ig) bei 21° 2,20 Teile. Die Säure ist unlöslich in Aether; sie schmilzt bei 194°, ist unterhalb 240° beständig und zerfällt bei vierstündigem Erhitzen auf 285° nach der Gleichung:



[Dehn, Am. 40, 116].

6. Primäre Alkylarsindisulfide.

Behandelt man die (saure) wässrige Lösung der Arsenäure mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die Alkylarsindisulfide, $RAsS_2$, als ölige, gelbgefärbte Abscheidungen.

Methylarsindisulfid, CH_3AsS_2 . Gelbe, gummiartige Masse, die auch nach längerer Zeit und beim Abkühlen nicht erstarrt, von höchst widrigem Geruch. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Natronlauge wird es durch Säuren wieder abgeschieden, verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Methylarsinsäure [G. Meyer, B. 16, 1440; Klinger und Krouitz, A. 249, 158].

Nach den älteren Autoren soll sich Methylarsindisulfid beim Erhitzen in Arsensulfid und Methylsulfid spalten. Nach Dehn verläuft jedoch die Reaktion gemäß der Gleichung:



Das gebildete Trimethylarsinsulfid riecht ähnlich wie Methylsulfid, und dies hat offenbar die Veranlassung zu der früheren Auffassung gegeben.

Ueber methylsulfarsinsäures Natrium, $CH_3AsS_2Na_2 + 4H_2O$, vgl. Launoy, C. 11, I, 80.

Äthylarsindisulfid, $CH_3CH_2AsS_2$. Visköses, hellgelbes Öl von sehr unangenehmem Geruch. D⁴ 1,88. Löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin, gar nicht in Wasser, Alkohol, Äther. Bildet beim Erhitzen auf 195° Triäthylarsinsulfid, $(C_2H_5)_3AsS$ [Dehn, Am. 88, 188].

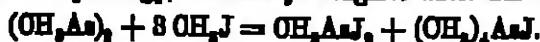
n-Propylarsindisulfid, $C_3H_7AsS_2$, bildet ein dickes, hellgelbes Öl vom spezifischen Gewicht 1,8, das unterhalb -10° in einer gummiösen Masse erstarrt [Dehn, C. 66, I, 1601].

Isoamylarsindisulfid, $C_5H_{11}AsS_2$. Hellgelbes, visköses Öl, das auch im Kältgemisch nicht erstarrt und nicht unzerstört destillierbar ist [Dehn, loc. cit.].

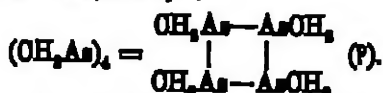
7. Primäre Arsinverbindungen mit verdoppeltam (bzw. vervielfachtem) Arsenatom.

Arsenmethyl, vielleicht $(OH)_2As_2 = OH_2As:AsOH_2(P)$. Reduziert man nach Auger [C. r. 188, 1705] Methylarsinsäure mit Natriumhypophosphit und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so scheidet sich ein gelbes, schweres Öl ab, das durch Rektifikation im Vakuum gereinigt werden kann. Es besitzt einen kräftig leuchtartigen Geruch, ist mit Wasser nicht mischbar, wenig löslich in Alkohol, leichter in

heißem Wasser, sehr leicht in Benzol. Sd. 190° bei 18 mm. An der Luft oxydiert sich der Körper langsam, rasch in Benzollösung. Durch Salzsäure wird er polymerisiert, mit Halogenen entstehen die Methylarsinhalogenide $\text{OH}_2\text{AsHlg}_2$; Jodmethyl reagiert nach der Gleichung:



Polymere Arsenmethyl,

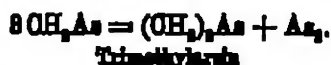


Diese Verbindung soll in dem roten Körper vorliegen, der bei der Einwirkung von Methylarsin auf Methylarsinoxyd entsteht gemäß der Gleichung:



[Dehn, Am. 40, 108].

Ein anderes polymeres Arsenmethyl, $(\text{OH}_2\text{As})_x$, wird als schwarzbraunes, leicht mit Arsen zu verwechselndes Pulver erhalten, wenn man die Reduktion der Methylarsinsäure mit Hypophosphit bei Gegenwart von Salzsäure. [statt Schwefelsäure] vornimmt [Bougault, O. 08, I, 589; Auger, O. r. 188, 1707]. Dieser Körper soll auch entstehen, wenn man Dimethylarsin, OH_2AsH , im geschlossenen Rohr auf 335° erhitzt [Dehn, Am. 35, 9]. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom spaltet er sich nach der Gleichung:



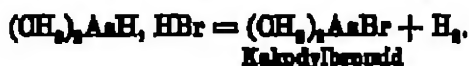
Arsenäthyl entsteht analog wie die Methylverbindung und bildet ebenfalls ein gelbes Öl, das sich weniger leicht polymerisiert [Auger, O. r. 188, 1707].

II. Die sekundären Arsinverbindungen.

1. Sekundäre Arsine.

Dimethylarsin, $(\text{OH}_2)_2\text{AsH}$. Diese Verbindung wurde als erstes Arsin, d. h. als erster Körper, der am Arsen außer dem Kohlenstoffrest noch Wasserstoff gebunden enthält, im Jahre 1894 von Palmer erhalten [B. 27, 1878]. Er reduzierte Dimethylarsinchlorid (Kakodylachlorid), $(\text{OH}_2)_2\text{AsCl}$, mit platinisiertem Zink und Salzsäure in Alkohol; aus den gewaschenen und getrockneten Gasen kondensierte sich das Dimethylarsin in der Kältemischung zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit. Dehn und Wilcox haben die Substanz später eingehend
Berthelm, Handb. d. organischen Arsenverbindungen.

untersucht [Am. 35, 8 ff.]. Dimethylarsin siedet unter 747 mm Druck bei 85,6°, unter einem Druck von 1,74 Atmosphären bei 55°; spez. Gew. bei 29°: 1,218; die Substanz ist in jedem Verhältnis mit Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol mischbar. Zum Sauerstoff besitzt Dimethylarsin eine derartige Affinität, daß es sich an der Luft entzündet; es wirkt daher stark reduzierend. Auch mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefel etc. reagiert es sehr energisch. [Ausführliche Beschreibung der einzelnen Reaktionen: Dehn, loc. cit.] Wie die primären Arsine besitzt es kaum basische Eigenschaften; trockener Brom- oder Jodwasserstoff wird zwar absorbiert, die entstandenen Verbindungen zerfallen aber leicht nach der Gleichung:



Auch das schwefelsaure Dimethylarsin, $[(\text{CH}_3)_2\text{AsH}]_2\text{H}_2\text{SO}_4$, das große prismatische Kristalle bildet, zersetzt sich langsam an der Luft, schnell in Wasser. Endlich wurden, wenn auch noch nicht in reiner Form, folgende Salze beobachtet: $[(\text{CH}_3)_2\text{AsH}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$; ferner $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, H_2PtCl_6 , welches unter Verlust von HCl in $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$, PtCl_4 übergeht [Dehn, loc. cit.].

Diäthylarsin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$. Bei der Einwirkung von gewissen Schimmelpilzen, insbesondere *Penicillium brevicaulis*, auf (anorganische) Arsenverbindungen entwickelt sich ein Gas von stark lauchartigem Geruch und äußerst giftigen Eigenschaften [Gosio's biologischer Nachweis des Arsens; vgl. B. 30, 1024]. Dieses Gas, dem auch die in Räumen mit arsenhaltigen Tapeten beobachteten Vergiftungen zur Last gelegt werden [vgl. dagegen jedoch Immerling, B. 29, 2728; 30, 1026], soll nach Biginelli Diäthylarsin sein und beim Einleiten in salzsäure Sublimatlösung eine farblose, kristallisierte Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$, 2HgCl_2 vom Sm. 255—256° liefern [O. 1900, II, 1067; 1100]. Vgl. hierzu auch Pool, O. 12, II, 1744.

Di-n-propylarsin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AsH}$. Dieser Körper soll nach Partzell [Ar. 237, 187 (1899)] bei der trockenen Destillation des vermeintlichen „Hexapropyldiarsoniumhydroxyds“ (in Wirklichkeit Tetrapropyldiarsoniumhydroxyd, s. d. sowie „Hexalkyldiarsoniumverbindungen“) im Wasserstoffstrom neben anderen Spaltungsprodukten auftreten.

Diisomylarsin, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{AsH}$, wird durch Reduktion der Diisomylarsinsäure, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{AsO}_2\text{OH}$, mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten [Dehn und Wilcox, Am. 35, 58]. Es bildet eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der mehr an Amylalkohol als an Arsine erinnert, und siedet unter 99 mm Druck bei 150°. Bei dreistündigem Erhitzen auf 240—260° zersetzt es sich,

wobei neben Arsen und Wasserstoff Triisocamylarsin, $(C_8H_{15})_3As$, und Kohlenwasserstoffe entstehen [Dehn, Am. 40, 118].

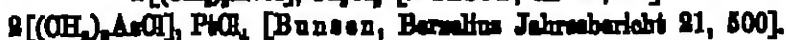
2. Sekundäre Halogenarsine.

Dimethylehlorarsin, Kakodylchlorid, $(OH)_2AsCl$, wird durch Destillation des rohen Kakodyloxydes (s. d.) mit starker Salzsäure und Quecksilberchlorid erhalten [Bunsen, A. 87, 81]. Heute, wo die Kakodylsäure Handelsprodukt ist, geht man jedoch nach Auger [C. r. 142, 1152] bequemer von dieser aus, indem man sie in überschüssiger Salzsäure löst und die berechnete Menge Natriumhypophosphit zusetzt:

$2(OH)_2AsO_2H + 2H_2PO_3 + 2HCl = 2(OH)_2AsCl + 2H_2O + 2H_2PO_3$.
Oder man trägt [Auger, loc. cit.] Kakodylsäure allmählich in gut gekühltes Phosphortrichlorid ein, versetzt das nach der Gleichung:



gebildete Phosphoroxychlorid durch kalte, konzentrierte Salzsäure und unterwirft das Gemisch der fraktionierten Destillation. Kakodylchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, die unversetzt etwas über 100° siedet und einen durchdringenden, furchtbar widerlichen, heftig reizenden Geruch besitzt. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Liefert mit Kali Kakodyloxyd, mit Chlor Kakodyltrichlorid, $(OH)_2AsCl_3$, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure Dimethylarsin. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler Flamme. Mit Metallchloriden vereinigt es sich zu Doppelverbindungen:



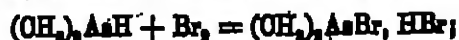
Basisches Dimethylarsinchlorid, $6(OH)_2AsCl + [(OH)_2As]_2O$
(Kakodyloxyd)

entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit verdünnter Salzsäure und bildet eine Flüssigkeit vom Sd. 109° [Bunsen, A. 87, 49].

Dimethylbromarsin, Kakodylbromid, $(OH)_2AsBr$ wird durch Destillation von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid mit höchstkonzentrierter Bromwasserstoffsäure erhalten [Bunsen, A. 87, 88]; es entsteht ferner neben Tetramethylarsoniumbromid (s. d.) aus Kakodyl und Brommethyl [Gahours, Riche, A. 92, 362]:



Das Bromarsin bildet ein gelbes Öl; sein Bromwasserstoffadditionsprodukt, $(OH)_4AsBr$, HBr, resultiert als Hauptprodukt bei der Einwirkung von etwas mehr als 1 Mol. Brom auf Dimethylarsin:



weiße, tafelförmige, luftbeständige Kristalle [Dehn, Wilcox, Am. 35, 15].

Basisches Dimethylarsinbromid, $6(\text{OH}_2)_2\text{AsBr} + [(\text{OH}_2)_2\text{As}]_2\text{O}$, gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit; Darstellung entsprechend der Chlorverbindung [Bunsen, A. 87, 59].

Dimethyljodarsin, Kakodyljodid, $(\text{OH}_2)_2\text{AsJ}$, Öl vom Sd. 160° . Darstellung durch Destillation von Kakodyloxyd mit starker Jodwasserstoffsäure [Bunsen, A. 87, 59], ferner durch Hinwirkung von Jodmethyl auf Kakodyl neben Tetramethylarsoniumjodid [Oshours, Riche, A. 92, 862]. Das Jodwasserstoffadditionsprodukt, $(\text{OH}_2)_2\text{AsJ} \cdot \text{HJ}$, aus Dimethylarsin und Jod, bildet große, hellgelbe Nadeln, die bei 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelzen [Dehn, Wilcox, Am. 35, 17].

Basisches Dimethylarsinjodid, $6(\text{OH}_2)_2\text{AsJ} + [(\text{OH}_2)_2\text{As}]_2\text{O}$, gelbe Kristalle, unersetzt flüchtig, entsteht neben Kakodyljodid bei der Destillation von Kakodyloxyd mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure [Bunsen, A. 87, 54].

Dimethylarsinfluorid, Kakodylfluorid, $(\text{OH}_2)_2\text{AsF}$, farblose Flüssigkeit von unartiglichem, stechendem Geruch, Darstellung entsprechend dem Kakodylchlorid [Bunsen, A. 87, 58].

Dimethylarsinocyanid, Kakodylcyanid, $(\text{OH}_2)_2\text{AsCN}$, entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit konzentrierter Cyanwasserstoffsäure, besser durch Behandeln des Oxydes mit starker Quecksilbercyanidlösung und nachfolgende Destillation. Glänzende Stäbchen, die bei 88° schmelzen und bei 140° siedend, wenig löslich in Wasser und von außerordentlicher Giftigkeit [Bunsen, A. 87, 58].

Von homologen Verbindungen sind noch beschrieben:

Diäthylarsinjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsJ}$, ein in Wasser unlösliches Öl vom Sd. $228-232^\circ$ [Oshours und Riche, A. 92, 865].

Basisches Diisocamyl-arsinchlorid,



wurde von Dehn und Wilcox [Am. 35, 49-50] erhalten durch Kondensation von Arsentrichlorid und Isocamylchlorid mittels Natrium in Äther, wobei im wesentlichen folgende Reaktion vor sich geht:



Durch Destillation im Vakuum resultiert die Verbindung als farbloses, charakteristisch, wenn auch weniger intensiv als Kakodylchlorid riechendes Öl vom Sd. 148° bei 88 mm, 268° unter 750 mm Druck; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es löslich, unlöslich in Wasser.

3. Sekundäre Arminoxyde und -monosulfide.

Kakodyloxyd, Dimethylarsinoxyd, $[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O}$. Diese Substanz, von der die Chemie der organischen Arsenverbindungen ihren Ausgang genommen hat, bildet den Hauptbestandteil der von Cadet im Jahre 1760 durch Destillieren von Arsenictrioxyd mit essigsaurem Kalium bereiteten „rauchenden arsenikalischen Flüssigkeit“. Der Mechanismus der Reaktion, die Natur und das Verhalten der Produkte wurde aber erst in den Jahren 1837—1848 durch die klassischen Arbeiten Bunsens aufgeklärt [vgl. insbesondere A. 87, 19 und 57; 42, 14; 46, 1]. Danach verläuft die Bildung des Kakodyloxyds im wesentlichen nach der Gleichung:



Infolge einer Nebenreaktion entsteht gleichzeitig ein wenig Kakodyl (s. d.) und diese Beimischung bewirkt, daß das rohe Reaktionsprodukt an der Luft raucht und selbstentzündlich ist. Zur Reinigung führt man es durch Destillation mit Quecksilberchlorid und Salzsäure in reines Kakodylchlorid (s. d.) über; dieses liefert dann durch Destillation mit Kali das reine Kakodyloxyd [Baeyer, A. 107, 282] als ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Öl von unenträglichem, heftig reizendem und Uebekait hervorrufendem Geruch, das nun an der Luft nicht mehr raucht und nicht mehr selbstentzündlich ist. Es erstarrt bei -25° zu Kristallschuppen und siedet bei 120° ; spez. Gew. 1,462 bei 15° , Dampfdichte 7,55 entsprechend der Formel $[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O}$. — Durch Oxidationsmittel, wie z. B. Quecksilberoxyd, geht das Oxyd in Kakodylsäure über, aus der es umgekehrt durch Reduktion mit phosphoriger Säure entsteht. Kakodyloxyd reagiert neutral, verbindet sich jedoch, wie oben bei den Kakodylhalogeniden gezeigt, mit Säuren. Von weiteren Verbindungen seien noch angeführt:

$[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O} \cdot 2\text{HgCl}_2$, entsteht aus den Komponenten (auch bei Verwendung des „rohen“ Kakodyloxyds). Rhombische Tafeln, löslich in heißem Wasser; gibt, mit starker Salzsäure destilliert, Kakodylchlorid, $(\text{OH})_2\text{AsCl}$.

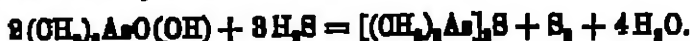
$[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O} \cdot \text{PtCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln, entsteht beim Umkristallisieren des Salzes $2(\text{OH})_2\text{AsCl} \cdot \text{PtCl}_2$ (s. o.) aus kochendem Wasser. — Durch Umsetzung mit KBr bzw. KJ bzw. Silberwäsen sind daraus erhalten worden:

$[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O} \cdot \text{PtBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$: farblose Kristalle;

$[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O} \cdot \text{PtJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$: gelbe, feine Schuppen;

$[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O} \cdot \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{O} \cdot \text{PtSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Kakodylsulfid, $[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{S}$, wurde von Bunsen beim Destillieren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von Bariumsulfhydrat, $\text{Ba}(\text{SH})_2$, erhalten [A. 87, 16]. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Dimethylarsin [Dehn und Wilcox, Am. 85, 86], sowie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Kakodylsäure:



Es bildet ein widrig riechendes Öl vom Sd. 211° . Mit Schwefel vereinigt es sich leicht zum Disulfid, $[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{S}_2$ (s. d.), mit Kupfersulfid zu der Verbindung $[(\text{OH})_2\text{As}]_2\text{S} \cdot 8\text{CuS}$ [Bunsen, A. 46, 47].

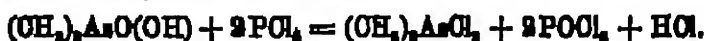
Dem Kakodyloxyd bzw. -sulfid homolog sind:

Disoamylarsinoxyd, isoamyl-kakodyloxyd, $[(\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{As}]_2\text{O}$. Diese Verbindung dürfte in dem weißen, seifenartigen Körper vorliegen, der sich beim Destillieren des basischen Disoamyl-arsinchlorids (s. d.) abscheidet [Dehn und Wilcox, Am. 85, 50]; entsteht auch durch Oxidation des Disoamylarsins an der Luft [ebenda, S. 58—54].

Disoamyl-arsinsulfid, $[(\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{As}]_2\text{S}$, wird durch Behandeln des entsprechenden Chlorids mit Schwefelwasserstoff erhalten und bildet Kristalle vom Sm. $29-30^\circ$ [Dehn, Wilcox, Am. 85, 53].

4. Sekundäre Arsintrihalogenide.

Kakodyltrichlorid, $(\text{OH})_2\text{AsCl}_2$, entsteht aus dem Monochlorid und Chlor. Zur Darstellung behandelt man Kakodylsäure mit Phosphorpentachlorid [Bayer, A. 107, 203]:



Wie schon diese Reaktion vermuten läßt, verhält sich die Verbindung wie ein Säurechlorid, sie raucht an der Luft und regeneriert mit Wasser Kakodylsäure. Aus Äther kristallisiert Kakodyltrichlorid in durchsichtigen Säulen; bei $40-50^\circ$ zerfällt es in Chlormethyl und Monomethyl-arsindichlorid (s. d.):



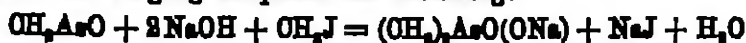
Diäthylarsintrichlorid wurde in Verbindung mit Quecksilberoxyd als $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ bei der Einwirkung von Sublimat auf Tetraäthylarsin (s. d.) erhalten und bildet ein Kristallpulver [Landolt, A. 92, 809].

Disoamylarsinchloriddibromid, $(\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{As}(\text{HBr})_2$, resultiert durch Behandeln von Disoamylarsinchlorid in Äther mit ätherischer Bromlösung bis zur Gelbfärbung. Weiße, kristallinische, wie Chloralhydrat riechende Substanz vom Sm. $124-125^\circ$, leicht löslich in Äther

und Chloroform, wenig in Benzol. Bildet mit Wasser langsam, schneller bei Gegenwart von Ammoniak, Diisocamylarsinsäure [Dehn und Wilcox, Am. 85, 51].

5. Sekundäre Arinsäuren und die entsprechenden Arinsulfide.

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure, $(\text{OH})_2\text{AsO}(\text{OH})$. Diese Verbindung bildet sich im allgemeinen stets dann, wenn Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen der Oxydation unterworfen werden, insbesondere bei der Behandlung von Kakodyloxid mit Quecksilberoxyd [Bunsen, A. 46, 2]. Eine interessante Bildungsweise, die in Parallele zu setzen ist mit der Entstehung der Monomethylarsinsäure aus Natriumarsenit und Jodmethyl, lehrte Auger [C. r. 187, 925] kennen; der Vorgang entspricht der Gleichung:



und bedeutet eine Erweiterung der Meyerschen Reaktion (s. d.).

Die Kakodylsäure stellt geruchlose, schiefhombische Säulen dar, die bei 200° schmelzen und in Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht löslich sind. In wässriger Lösung reagiert sie gegen Methylorange neutral; mit Phenolphthalein als Indikator titriert, verbraucht sie ein Mol. NaOH [Imbert und Astruc, C. 99, II, 1038]. Sie verhält sich also als einbasische Säure; ihre Neutralisationswärme beträgt 14,09 bis 14,12 Cal. [Imbert, C. r. 129, 1244]. Die Kakodylsäure besitzt jedoch außer ihren sauren auch basische Eigenschaften; so bindet sie starke Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen, gehört also zu den „amphoteren Elektrolyten“¹⁾.

Gegen Oxydationsmittel ist die Säure sehr beständig. [Vgl. La Coste, A. 208, 82.] Mit Reduktionsmitteln bildet sie je nach den Bedingungen Kakodyloxid oder Kakodylchlorid (s. d.), was wegen des intensiven Geruchs dieser Körper zu ihrer Erkennung dienen kann. [Vgl. Bougault, C. 98, I, 589.] Mit Phosphorpentachlorid entsteht Kakodyltrichlorid. In analytischer Beziehung wichtig ist, daß die Kakodylsäure wie auch andere sekundäre Arinsäuren im wesentlichen lösliche Salze bilden; so geben sie auch mit Magnesiameischung weder in der Kälte noch in der Siedehitze Niederschläge. [Unterschied von der Arsensäure und den primären Arinsäuren.]

Die Kakodylsäure ist im Gegensatz zu den Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen relativ ungiftig [Bunsen, A. 46, 1; Zeno,

¹⁾ Hierzu sowie zur Frage nach der Beschaffenheit und der Natur der Kakodylsäure, ob sie als Pseudosäure aufzufassen ist oder nicht, vgl. v. Zawidzki, B. 82, 2825; 87, 153, 2829. — Haussch, B. 87, 1076; 8704. — Johnston, B. 87, 2025. — Hredig, B. 87, 4140. — P. Th. Müller und Bauer, C. r. 123, 1096.

O. 11, 417; vgl. dagegen Schulz, B. 12, 22]. Diese Eigenschaft wurde die Veranlassung, die Säure (ebenso wie Methylarsinsäure, s. d.) bzw. ihre Salze als Ersatz anorganischer Arsenpräparate in die Therapie einzuführen. So sind dann heute Kakodylsäure und verschiedene Kakodylate im Handel und finden z. B. gegen Anämien und Chlorose medizinische Verwendung. Am wichtigsten ist das kakodylsaure Natrium, $(\text{OH})_3\text{AsO}(\text{ONa})$, $8\text{H}_2\text{O}$, ein weißes Kristallpulver, äußerst löslich in Wasser, auch in Alkohol löslich. [Auscheidung desselben und Bestimmung der Kakodylsäure im Harn: Imbert und Badel, C. r. 180, 581; Vitali, C. 01, II, 1812. Toxikologischer Nachweis der Kakodylsäure: Gamassini, C. 08, I, 787. Nachweis und Bestimmung des Arsens im Natriumkakodylat, Prüfung desselben: Bressanin, C. 11, II, 1935 und 1936].

Eine Kombination aus Natriumkakodylat und Extractum cerebri ist das „Arsenocerebrin“, das gegen Epilepsie angewandt wird [C. 11, II, 1945].

Ueber weitere Salze der Kakodylsäure (mit Na, K, Li, Ag, Ca, Ba, Hg^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Cadein), sowie Vorschriften betreffend ihre Darstellung, Prüfung und therapeutische Anwendung vgl. Siboni, C. 02, I, 744; über das Bariumsalz auch Annoni, C. 08, II, 751; ferner Mercks Index.

Kakodylsaures Silber, $(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{Ag}$, bildet lange, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; vereinigt sich mit freier Säure zu $(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{Ag}$, $2(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{H}$, mit Silbernitrat zu $(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{Ag}$, AgNO_3 ; letzteres bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Schuppen [Bunsen, A. 46, 12–18].

Die salzartigen Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren entstehen durch direkte Vereinigung der Komponenten. Beschrieben sind: $(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{H}$, HCl , in Blättern kristallisierend, wird durch Wasser wieder rückwärts gespalten und zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrom nach der Gleichung:



$(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{H}$, HBr , sehr unbeständiger Sirup. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht unter Reduktion Kakodyljodid. Durch Auflösen von Kakodylsäure in starker Flußsäure soll eine in Prismen kristallisierende Verbindung $(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{H}$, $\text{HF} + (\text{OH})_3\text{AsF}$, resultieren [Bunsen, A. 46, 45]. Ueber Kakodylimsäure und Gussjakolkakodylat („Kakodyliakol“), zwei gegen Tuberkulose empfohlene Präparate, vgl. Astruc und Mureo, C. 01, I, 227.

Symmetrische Tetraiod-kakodylsäure, Bisdiiodmethylarsinsäure, $(\text{OH})_3\text{AsO}_2\text{OH}$, erhielt Anger [C. r. 145, 810]. (neben

Dijodmethyarsinsäure, s. d.), als er den durch Erhitzen von amorphem Arsen mit Jodoform in Benzol (Toluol) resultierenden schwarzen Körper mit Salpetersäure oxydierte:



Die Tetraiodkakodylsäure stellt kleine schwefelgelbe Kristalle dar, die in heißem Eisessig löslich, in Wasser nicht löslich sind.

Natriumsalz, $(\text{OHJ}_2)_2 \text{AsO}_2\text{Na} + 6 \text{H}_2\text{O}$, große gelbliche Tafeln, leicht löslich in Wasser.

Kakodyldisulfid, $[(\text{OH}_2)_2 \text{As}]_2 \text{S}_2$, entsteht direkt aus dem Monosulfid (s. o.) und Schwefel [Bunsen, A. 46, 16], ferner bei Einwirkung hinreichender Schwefelmengen auf Dimethylarsin [Dehn und Willcox, Am. 35, 86]. Es kristallisiert in rhombischen Tafeln vom Sm. 50° ; bildet mit Metallsalzen thiokakodylsäure Salze (s. d.).

Thiokakodylsäure, $(\text{OH}_2)_2 \text{AsS}(\text{SH})$ [vgl. Bunsen, A. 46, 28]. Die freie Säure ist unbekannt; versucht man sie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige Kakodylsäurelösung darzustellen, so erhält man unter Reduktion Kakodylmonosulfid. Dagegen lassen sich ihre Salze, die Thiokakodylate, darstellen, wenn man kakodylsäure Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt:



Bekannt sind das Blei-, Wismut-, Antimon-, Cupro- und Aurethiokakodylat.

Homologe Dialkylarsinsäuren. Diäthylarsinsäure, Äthylkakodylsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{AsO}(\text{OH})$. Das dem freien Kakodyl homologe Tetraäthyl-diarsin, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{As}]_2$ (s. d.), gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Diäthylarsinsäure, vom Sm. ca. 190° [Landolt, A. 92, 865 u. ff.]; bildet ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliches saures Bariumsalz von der Zusammensetzung:



Dipropylarsinsäure, n-Propylkakodylsäure,
 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \text{AsO} \cdot \text{OH},$

farblose, glänzende Blättchen oder Nadelchen vom Sm. 123° , hat Part. heil [B. 31, 596; Ar. 287, 184 u. ff.] aus den Spaltungsprodukten isoliert, die bei der Vakuumdestillation des vermeintlichen „Hexapropyldiarsoniumhydroxyds“ (in Wirklichkeit Tetrapropylarsoniumhydroxyd, s. d. sowie „Hexäthyl-diarsoniumverbindungen“) auftreten.

Diisomylarsinsäure, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \text{AsO}_2\text{H}, 2 \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem entsprechenden Chloriddibromid (s. d.), $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \text{AsOIBr}_2$, durch Wasser bzw. wässriges Ammoniak, einfacher aus dem Monochlorid durch

Oxydation mit Brom bei Gegenwart von Wasser; große Schuppen vom Sm. 153—154°, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht löslich in Äther [Dehn und Wilcox, Am. 35, 52].

6. Sekundäre Arsinverbindungen mit verdoppeltam Arsenatom, Tetraalkyldiarsine, Kakodyle.

Der schlechtiweg „Kakodyl“ genannte Körper wurde schon oben als Bestandteil der Gadeischen Flüssigkeit erwähnt. Im reinen Zustande erhielt Bunsen das Kakodyl durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 90—100° in einer Kohlensäureatmosphäre [A. 37, 1; 42, 14; 46, 1]:



Es entsteht auch durch Einwirkung von überschüssigem Natriumhypophosphit auf eine saure Kakodylsäurelösung [Auger, C. r. 142, 1155], sowie in geringer Menge aus Methyljodid und Arsennatrium [Oshours und Biohe, A. 92, 361]. Bunsen glaubte im Kakodyl das Radikal, das in den Kakodylverbindungen die Rolle eines Elementes spielt, im freien Zustand vor sich zu haben. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist; vielmehr kommt dem freien Kakodyl (wie dem Cyan) die verdoppelte Formel:



zu, entsprechend der Dampfdichte = 7,1. Kakodyl stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, in Wasser wenig lösliches Öl von widrigem Geruch dar, das schwerer als Wasser ist, bei 170° siedet und bei -6° zu Kristallen erstarrt; an der Luft sowie in Chlorgas entzündet es sich. Treffend charakterisiert es Bunsen als ein „wahres organisches Element“; dementsprechend oxydiert es sich (bei gemäßigtem Luftzutritt) zu dem mit Säuren Salze bildenden Oxyd, vereinigt sich direkt mit Schwefel zu Sulfiden, mit den Halogenen zu Haloidverbindungen. Bemerkenswert ist noch die Einwirkung von Halogenalkyl [Oshours, A. 122, 206]:



es entsteht hierbei also neben Kakodyljodid ein quartäres Arsoniumjodid, im Falle der Anwendung von Jodmethyl Tetramethylarsoniumjodid; die Bildung desselben war ein Beweis dafür, daß der Kakodylrest seinen Kohlenstoff in Form zweier Methylgruppen enthält.

Dem Kakodyl homolog sind; Tetraäthyl-diarsin, „Äthylkakodyl“ (Arsendiäthyl); es wurde neben anderen Verbindungen aus Arsennatrium und Äthyljodid erhalten [Landolt, A. 89, 319; vgl. auch A. 92, 365, 369] und ist dem Kakodyl sehr ähnlich, insofern es

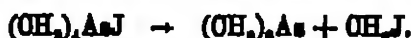
auch selbstentzündlich ist und sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel und Halogenen verbindet. Es ist ebenfalls flüchtig und siedet bei 185 bis 190°.

Dimethyl-diisocamylkakodyl, $(\text{OH}_2)_2\text{As}-\text{As}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, soll durch Einwirkung von Dimethylarsin auf Diisocamylarsinchlorid entstehen [Dehn, Am. 40, 123].

III. Die tertiären Arsinverbindungen.

1. Tertiäre Arsine.

Trimethylarsin, $(\text{OH}_2)_3\text{As}$, läßt sich durch Destillation des Tetramethylarsoniumjodids (s. d.), bzw. dessen Doppelverbindungen, mit festem Kali darstellen [Oshours, A. 122, 199, 200]:



Es entsteht ferner in kleiner Menge (Hauptprodukt ist Tetramethylarsoniumjodid) aus Arsennatrium und Methyljodid:



[Oshours, Biche, A. 92, 861]; ferner aus Arsenrichlorid und Zinkmethyl [Hofmann, J. 1855, 538]:



Eine bequeme Darstellung mit einer Ausbeute von über 70% fand Hibbert, indem er das unangenehm zu handhabende Zinkmethyl durch Methylmagnesiumjodid ersetzte [B. 39, 161]. Trimethylarsin bildet eine unter 100° siedende Flüssigkeit. Es besitzt kaum basische Eigenschaften; charakteristisch ist seine Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen in die entsprechenden tertiären Arsinverbindungen mit fünfwertigem Arsen überzugehen; mit Jodmethyl vereinigt es sich leicht zu Tetramethylarsoniumjodid. Mit Quecksilberchlorid bildet es die Verbindung $(\text{OH}_2)_3\text{As}, \text{HgCl}_2$, die aus heißem Wasser in weißen perlmuttartig glänzenden Blättchen kristallisiert [Dehn, Am. 40, 120].

Die Homologen des Trimethylarsins entstehen im wesentlichen nach den gleichen Reaktionen, wie das Anfangsglied der Reihe, und zeigen alle, wie dieses, die Tendenz, sich in Verbindungen mit fünfwertigem Arsen umzuwandeln.

Homologe tertiäre Arsine.

Tabelle 2.

Name und Formel	Sd.	Bildungsweise	Literaturangaben
Triäthylarsin (C ₂ H ₅) ₃ As	140° bei 730 mm	Aus AsNa ₂ + C ₂ H ₅ J, aus AsCl ₃ und Zn(C ₂ H ₅) ₂ . Durch Destillation von (C ₂ H ₅) ₃ J über KOH	Landolt, A. 89, 231, 92, 370. Hofmann, A. 108, 257. Dehn, Am. 40, 119. Gahours und Gal, Zeit- schrift f. Chemie, 1870, 692. Gahours, A. 122, 209
Tripropylarsin (C ₃ H ₇) ₃ As	157° bei 90 mm	Durch Destillation von (C ₃ H ₇) ₃ AsJ, AsJ ₃ über KOH	Gahours, J. 1878, 219. Dehn, Am. 40, 119
Dimethylethylarsin (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)As	Füssig	Aus (CH ₃) ₂ AsJ und Zn(C ₂ H ₅) ₂	Gahours, A. 122, 219
Dimethyl-propyl- arsin-Jodhydrat (CH ₃) ₂ (C ₃ H ₇)As, HJ	Fest	Aus (CH ₃) ₂ AsH und C ₃ H ₇ J	Dehn, Am. 40, 122
Dimethyl-allyl- arsin (CH ₃) ₂ (C ₃ H ₅)As	140°	Aus (CH ₃) ₂ AsH und C ₃ H ₅ J	Dehn, Wilcox, Am. 35, 20
Methyl-diäthylarsin (CH ₃)(C ₂ H ₅) ₂ As	—	Aus CH ₃ AsJ ₂ und Zn(C ₂ H ₅) ₂	Gahours, A. 122, 220

2. Tertiäre Arsindihalogenide.

Dieselben entsprechen der Formel R₃AsX₃ und entstehen durch direkte Vereinigung von 1 Mol. tertiärem Arsin mit 1 Mol. Halogen, auch wohl aus den tertiären Arsinoxyden, R₃AsO, sowie Sulfiden, R₃AsS, durch Einwirkung konzentrierter Halogenwasserstoffsäuren.

Trimethylarsindibromid, (CH₃)₃AsBr₂. Eine ätherische Lösung von Trimethylarsin gibt mit überschüssigem Brom einen Niederschlag des roten Perbromids, (CH₃)₃AsBr₄, das durch Behandeln mit Aceton in das Dibromid übergeführt werden kann [Hantzsch, Hibbert, B. 89, 161 und 40, 1512]. Letzteres ist in Wasser unter weitgehender Hydrolyse [vgl. loc. cit.] leicht löslich.

Trimethylarsindijodid, (CH₃)₃AsJ₂. Entsteht aus (CH₃)₃As und Jod [Gahours, A. 112, 228] und zerfällt beim Destillieren nach der Gleichung:



Triäthylarsindichlorid, (C₂H₅)₃AsCl₂, wurde von Landolt nur in Spuren erhalten [A. 89, 330]. Durch Einwirkung von Queck-

silberchlorid auf Triäthylarsin erhielt er eine in Nadeln kristallisierende Verbindung: $(C_2H_5)_3AsO, (C_2H_5)_3O_2, Hg_2Cl_2$ [A. 92, 870].

Triäthylarsindibromid, $(C_2H_5)_3AsBr_2$. Entsteht aus den Komponenten $(C_2H_5)_3As$ und Br_2 in alkoholischer Lösung [Landolt, A. 92, 871], ferner durch Behandeln des Triäthylarsinsulfids, $(C_2H_5)_3AsS$, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure [Dehn, Am. 88, 186]. Zerfließliche, schwach gelbliche Kristallmasse [L.] oder fast weiße Nadeln [D.].

Triäthylarsindijodid, $(C_2H_5)_3AsJ_2$. Aus $(C_2H_5)_3As$ und Jod in Äther [Landolt, A. 89, 828]; entsteht ferner bei der Destillation der Verbindung $(C_2H_5)_3AsJ, AsJ$, [Cahours, Riche, A. 92, 865]. Es bildet schwefelgelbe Flocken vom Sm. 160° und Sch. 190° , ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und gibt mit Kalilauge das Oxyd $(C_2H_5)_3AsO$.

Dimethyl-allylarsindibromid, $(OH_2)_2(C_2H_5)AsBr_2$, wird als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Dimethyl-allylarsins (s. d.) mit Brom versetzt [Dehn, Wilcox, Am. 85, 81].

3. Tertiäre Arsinoxyde und -sulfide.

Die tertiären Arsine nehmen an der Luft Sauerstoff auf und gehen in die Arsinoxyde R_3AsO über; analog vereinigen sie sich mit Schwefel zu den Sulfiden R_3AsS , die auch aus den Oxyden durch Schwefelwasserstoff entstehen. Die Oxyde reagieren neutral und sind nur sehr schwach basisch [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1518].

Trimethylarsinoyd, $(OH_2)_3AsO$, wurde von Cahours [A. 112, 280—81] durch Oxydation des Trimethylarsins als kristallisierbare, sehr zerfließliche Masse erhalten. Auger [O. r. 187, 297] zeigte, daß man in Erweiterung der „Meyerschen Reaktion“ (s. d.) das Arsen systematisch methylieren kann und dabei stufenweise zu primären, sekundären, tertiären Verbindungen gelangt; so erhielt er Trimethylarsinoyd nach der Gleichung:



Trimethylarsinsulfid, $(OH_2)_3AsS$. Die Bildung des Körpers aus $(OH_2)_3As$ und Schwefel beobachtete Cahours [A. 112, 281]. Zu seiner Darstellung behandelten Hantzsch und Hibbert [B. 40, 1515] das Oxyd mit Schwefelwasserstoff. Auch durch Erhitzen von Methylarsindisulfid entsteht Trimethylarsinsulfid nach der Gleichung:



[Dehn, Am. 88, 185]. Es bildet farblose Prismen oder glänzende weiße Nadeln vom Sm. 168° [Hantzsch], 174° [Dehn, loc. cit.], $177,5^\circ$ [Dehn, Wilcox, Am. 85, 87]; löst sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

664

547.05

N13

Trimethylarsinsulfid-Jodmethylat, $(\text{CH}_3)_3\text{AsS}$, CH_3J , resultiert durch direktes Zusammenbringen der Komponenten und bildet weiße Nadeln (aus Alkohol), die bei ca. 180° unter Zersetzung schmelzen. Für die Konstitution des Körpers kommt eine der beiden Formeln:



in Betracht. Mit Wasser zerfällt die Verbindung unter Bildung von Methylmercaptan, CH_3SH [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1515].

Triäthylarsinnoxid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsO}$, wurde von Landolt [A. 89, 825] bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung von Triäthylarsin an der Luft als fast farblose, ölige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit erhalten; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, von neutraler Reaktion. In Salpetersäure löst es sich zu einem Nitrat, das auch direkt durch Behandeln von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$ mit Salpetersäure [D. 1,42] dargestellt werden kann. Vgl. auch Auger, C. r. 189, 599.

Triäthylarsinsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsS}$, entsteht nach Landolt [A. 89, 826] aus dem Arsin und Schwefelblumen in Äther; ferner nach Dehn [Am. 88, 185] durch Erhitzen von Äthylarsindisulfid (s. d.) auf 195° :

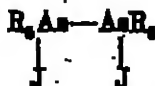


Kleine federartige Kristalle oder weiße Nadeln vom Sm. $119,5^\circ$, bei höherer Temperatur sublimierend.

Tripropylarsinnoxid, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{AsO}$. Bei der trockenen Destillation des vermeintlichen „Hexapropyldiarsoniumhydroxyds“ [in Wirklichkeit Tetra-*n*-propylarsoniumhydroxyd, s. d. und „Hexaalkyldiarsoniumverbindungen“] erhielt Partheil [Ar. 287, 186 (1899)] ein öliges Destillat, aus dem mit Hilfe von Sublimat die Verbindung $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{AsO}$, 2 HgCl₂, weiße Kristallnadeln vom Sm. $60-60,5^\circ$, isoliert werden konnte.

Anhang: Die sog. Hexaalkyldiarsoniumverbindungen.

Bei der Einwirkung von Arsenquecksilber¹⁾, As_2Hg_2 , auf Jodalkyle sollen nach Partheil, Amort und Gronover [B. 81, 596; Ar. 287, 127 u. ff. (1899)] Quecksilberjodiddoppelsalze der sog. Hexaalkyldiarsoniumjodide



entstehen. Aber weder in der Phosphorreihe mit Hilfe von P_2Hg_2 ²⁾ noch in der Antimonreihe mittels Sb_2Hg_2 ³⁾ ließen sich analoge Reak-

¹⁾ Ueber die Darstellung desselben vgl. Partheil, B. 81, 594; Ar. 287, 128 (1899).

²⁾ Partheil und van Hahren, Ar. 288, 98 (1900).

³⁾ Partheil und Mannheim, Ar. 288, 166 (1900).

tionen ausführen; vielmehr entstanden stets die normalen, tetraalkylierten Phosphonium- bzw. Stiboniumjodide (in Form ihrer Quecksilberjodiddoppelsalze). Dieser Widerspruch veranlaßte Mannheim, in einer eingehenden Untersuchung [A. 841, 182—288] die Frage ernst zu prüfen; er kam dabei zu dem Schluß, daß auch bei der Einwirkung von Arsenquecksilber auf Jodalkyle die normalen tetraalkylierten Arsoniumjodide entstehen; diese haben die älteren Autoren in Wahrheit in Händen gehabt, während die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen aus der Literatur zu streichen sind.

[Statt „Hexaalkyldiarsoniumjodid(hydroxyd usw.)“ vgl. daher das entsprechende Tetraalkyl-arsoniumjodid(hydroxyd usw.).]

IV. Die quartären Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

In den quartären Arsoniumverbindungen ist die Analogie zwischen Arsen und Stickstoff bzw. Phosphor eine vollständige. Das Arsenatom, obwohl in seiner höheren Valenzstufe von negativem Charakter, wird durch die Beladung mit vier Alkylen zu einem stark elektropositiven einwertigen, den Alkalimetallen vergleichbaren Komplex. Seine Haloidsalze R_4AsHg , von denen die Jodide im allgemeinen am besten kristallisieren, wurden durch Kahlauge nicht zerlegt. Mit Silbersalzen setzen sie sich unter Abscheidung von Halogensilber zu den Salzen der entsprechenden Säuren um (s. B. Nitrat, Sulfat), mit Silberoxyd liefern sie die freien Basen $R_4As(OH)$, Arsoniumhydroxyde genannt. Diese sind dem Kali ähnlich, reagieren stark alkalisch und ziehen an der Luft Wasser und Kohlensäure an. Mit Säuren vereinigen sie sich zu Salzen; von guter Kristallisationsfähigkeit sind meist die — normal zusammengesetzten — Platinchlorid- bzw. Goldchlorid-chlorwasserstoffsäuren Salze:



so daß sie zur Abscheidung und Charakterisierung der betreffenden Basen dienen können; in diesem Zusammenhange sind auch die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid bzw. -jodid zu nennen. Mit Jod vereinigen sich die Arsoniumjodide zu Perjodiden:



bei der Destillation über festem Kali zersetzen sich die Arsoniumsalze unter Bildung der entsprechenden tertiären Arsine.

Tetramethylarsoniumjodid, $(OH_3)_4AsJ$: Dieses Salz entsteht

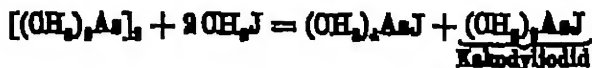
stets, wenn hinreichende Mengen Jodmethyl auf Arsen oder Arsenlegierungen einwirken. Geht man z. B. vom Arsennatrium aus, so erhält man ohne weiteres (neben wenig Kakodyl und Trimethylarsin) das quartäre Jodid [Oahours, Biche, A. 92, 861]. Erhitzt man feingepulvertes Arsen¹⁾ mit Jodmethyl auf 160—175°, so entsteht die Verbindung $(\text{OH})_4\text{AsJ}$, AsJ_2 :



Analog resultieren bei Verwendung von Arsensink bzw. Arsencadmium die Doppelsalze:



durch heiße konzentrierte Kalilauge werden alle diese Doppelverbindungen derart gespalten, daß Tetramethylarsoniumjodid ungelöst bleibt [Oahours, A. 122, 198—200]. Ähnlich verfährt Arsenquecksilber, As_2Hg_2 , mit OH_2J bei 120° das Doppelsalz $(\text{OH})_4\text{AsJ}, \text{HgJ}_2$, vom Sm. 184° [Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 187 (1899); Mannheim, A. 241, 196 und 214]. Man kann ferner von Verbindungen ausgehen, die bereits ein oder mehrere Methylene an Arsen gebunden enthalten; so vereinigen sich Methylarsin, OH_2AsH_2 , und Jodmethyl beim Erhitzen zum quartären Jodid [Dehn, Am. 33, 129]. Kakodyl reagiert mit Jodmethyl ohne Wärmezufuhr nach der Gleichung:



[Oahours, A. 122, 207]. Diese Reaktion dürfte wohl auch die Bildung des Tetramethylarsoniumjodids aus Kakodylsäure und Jodmethyl bei Gegenwart der (reduzierend wirkenden) unterphosphorigen Säure [Auger, C. r. 142, 1153] erklären.

Tetramethylarsoniumjodid bildet würfelförmige Kristalle (aus Alkohol) oder glänzende Tafeln und beginnt sich bei 170—180° zu zersetzen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Äther²⁾. Bei der Destillation über festem Kali liefert es (ebenso wie die Doppelsalze mit AsJ_2 , ZnJ_2 , CdJ_2) Trimethylarsin. Mit Jod vereinigt es sich zu dem Perjodid $(\text{OH})_4\text{AsJ}_2$, braune, metallisch glänzende Nadeln.

Tetramethylarsonium-hydroxyd, $(\text{OH})_4\text{As}(\text{OH})$, wird aus dem Jodid und Silberoxyd erhalten und stellt sehr zerfließliche Kristalltafeln von stark alkalischer Reaktion dar [Oahours, A. 92, 861]. Die

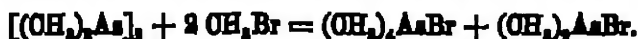
¹⁾ Leichtere reagiert „amorph“ (gefälltes) Arsen; vgl. Auger, C. r. 142, 208—211.

²⁾ Ueber die physiologische Wirkung vgl. Bürgi, C. 67, I, 152.

aus dem chemischen Verhalten erschlossene Analogie der Base mit den stärksten Alkalihydroxyden konnte auf physikalischem Wege bestätigt werden [Bredig, Z. f. physik. Ch. 12, 301 (1894)].

Tetramethylarsoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{AsCl}$, entsteht aus der Base durch Neutralisation mit Salzsäure. Besser charakterisiert als dieses Chlorid sind seine Doppelsalze: $(\text{CH}_3)_4\text{AsCl}$, HgCl_2 , weiße Nadeln, Sm. 175—176°; $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, kleine, gelbe Kristalle, die sich oberhalb 250° zersetzen; $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]\text{AuCl}_4$, gelbe Nadeln, Sm. noch nicht bei 233° [Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 133 (1899); Mannheim, A. 341, 197—198; 215—216].

Tetramethylarsoniumbromid, $(\text{CH}_3)_4\text{AsBr}$, wurde aus Kakodyl und Brommethyl neben Kakodylbromid erhalten [Oshours, A. 122, 207]:



Tetraäthylarsoniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$. Dieses Salz entsteht im allgemeinen nach den gleichen Reaktionen, wie die Methylverbindung. So liefert Arsen, bzw. Arsensäure, Arsenoxyd, beim Erhitzen mit Jodäthyl die Doppelverbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$, AsJ_3 , bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$, ZnJ_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$, CdJ_2 , die wieder durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge zu zerlegen sind [Oshours, Riche, A. 92, 364; 122, 200]. Bei der Destillation über festem Kali geben sie Triäthylarsin [Oshours, A. 122, 202]; letzteres vereinigt sich mit Jodäthyl zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsJ}$ [Landolt, A. 89, 331].

Tetraäthylarsoniumjodid bildet farblose Prismen (aus Alkohol), die sich bei ca. 160° zu zersetzen beginnen¹⁾. Mit Quecksilberjodid bildet es das Doppelsalz $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$, HgJ_2 , vom Sm. 112°, das auch direkt durch Erhitzen von Arsenquecksilber, As_2Hg_3 , mit Jodäthyl auf 180° erhalten wird [Partheil, B. 31, 596; Ar. 237, 139 (1899); Mannheim, A. 341, 198 und 209].

Tetraäthylarsoniumperjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}_2$, aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$ und Jod in Alkohol, braune Nadeln [Oshours, A. 122, 215; Jørgensen, J. pr. [2], 3, 336].

Tetraäthylarsoniumhydroxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As}(\text{OH})_2$, aus dem Jodid und Silberoxyd, hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als weiße, stark alkalisch reagierende, Wasser und Kohlensäure anziehende Masse [Landolt].

Tetraäthylarsoniumchlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$, durch Neutralisation der Base mit HCl , serfäglich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther [Landolt, A. 89, 332]. — $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, kleine orangegelbe Kristalle, Sm. 224° unter Zersetzung; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsCl}$, AuCl_3 .

¹⁾ Pharmakologische Wirkung: Goryakja, C. 68, II, 1142.

Partheil, Handb. der organischen Arsenverbindungen.

schöne gelbe Nadeln, Sm. 171°; $(C_2H_5)_4AsCl$, $HgCl_2$, kleine weiße Nadeln vom Sm. 189° [Landolt, A. 92, 871; Partheil, B. 81, 596; Ar. 237, 189 (1899); Mannheim, A. 841, 199—200; 213—214].

Tetraäthyl-arsoniumbromid, $(C_2H_5)_4AsBr$, aus der Base und Bromwasserstoffsäure erhältlich, ist zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol [Landolt, A. 92, 871].

Es wurde ferner aus dem Jodid durch Umsetzung mit Silbersulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure ein saures Sulfat $(C_2H_5)_4AsHBO_4$ erhalten [Landolt]. Ueber Doppelsalze $(C_2H_5)_4AsHg$, $2BiHg$, vgl. Jørgensen, J. pr. [2] 8, 840, 842, 874.

α -Bromäthyl-triäthyl-arsoniumbromid,



entsteht durch Digerieren von Triäthylarsin mit Äthylbromid bei 50° und ist die Muttersubstanz der Äthylhexäthyl-diarsonium (-arsammonium, -phospharsonium-) Verbindungen (s. d.). Es ist äußerst löslich in Wasser, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol. Beim Behandeln mit Chlorsilber wird nur das ionisierte Brom ausgetauscht unter Bildung des Salzes:



das als Platinechloriddoppelsalz isoliert werden kann. Löst man aber Silberoxyd einwirken, so wird gleichzeitig HBr abgespalten¹⁾ und es entsteht

Vinyl-triäthylarsoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_3(C_2H_3)As.OH$; daraus durch Neutralisation mit Salzsäure und Zusatz von Platinechlorid das Salz $[(C_2H_5)_3(C_2H_3)As]_2PtCl_6$, ziemlich lösliche Oktaeder. Weniger löslich ist das Goldchloriddoppelsalz $[(C_2H_5)_3(C_2H_3)As]_2AuCl_4$ [Hofmann, A. Spl. 1, 811—818 (1861/62)].

Tetra-n-propylarsoniumjodid, $(C_3H_7)_4AsJ$, läßt sich aus n-Propyljodid und Arsen (auch Arsensink, Arsennatrium) in analoger Weise wie die Methyl- und Äthylverbindung bereiten [Oshours, O. r. 76, 759; Mannheim, A. 841, 200] und bildet weiße Nadeln, die sich bei ca. 150° zu zersetzen beginnen und in Wasser und Alkohol leicht, in Äther nicht löslich sind. Vereinigt sich mit Quecksilberjodid zu dem Doppelsalz $(C_3H_7)_4AsJ$, HgJ_2 , Sm. 120°, das auch direkt aus As_2Hg_3 und n-Propyljodid bei 180° erhalten wird und mit frisch gefälltem Chlorsilber sich zu dem Salz $(C_3H_7)_4AsJ$, $HgCl_2$ umsetzt [Partheil, B. 81, 597; Ar. 237, 181—182; Mannheim, A. 841, 200 und 216—218].

Tetra-n-propylarsoniumhydroxyd, $(C_3H_7)_4As.OH$, aus dem Jodid oder dem Quecksilberdoppeljodid mit Silberoxyd, wurde noch nicht

¹⁾ Im Gegensatz hierzu wird in der Phosphorreihe Br durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung der Oxäthylbase $(9H_4OH.OH_2)(C_2H_5)_3As.OH$.

in reinem Zustande erhalten. Bei der trockenen Destillation bildet es Tripropyl-arsinoyd, $(C_3H_7)_3AsO$, und anscheinend Dipropylarsin, das sich leicht zu Propylkakodylsäure oxydiert [Partheil, Ar. 287, 188—184 (1899)].

Tetra-n-propylarsoniumchlorid, $(C_3H_7)_4AsCl$, entsteht durch Neutralisation der Base mit Salzsäure. $(C_3H_7)_4AsCl, HgCl_2$, weiße Nadeln vom Sm. 169° ; $[(C_3H_7)_4As]_2PtCl_6$, kleine gelbrote Kristalle, Sm. 189° . $(C_3H_7)_4AsCl, AnCl_3$, Nadelchen, Sm. 127° [Partheil, loc. cit.; Mannheim, A. 341, 201].

Tetra-isopropylarsoniumjodid, $(C_3H_7)_4AsJ$, läßt sich wie die Normalpropylverbindung durch Erhitzen von Arsen mit Isopropyljodid darstellen und bildet Nadeln, die sich bei 150° zu zersetzen beginnen. Das Doppelsalz $(C_3H_7)_4AsJ, HgJ_2$, entsteht aus den Komponenten oder direkt aus Arsenquecksilber und Isopropyljodid und schmilzt bei 114° [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 140; Mannheim, A. 341, 202—204; 210—221].

Tetra-isopropylarsoniumchlorid, $(C_3H_7)_4AsCl$, aus der Base mit Salzsäure, bildet verfließliche Nadeln. $(C_3H_7)_4AsCl, HgCl_2$, Nadeln vom Sm. 171° ; $[(C_3H_7)_4As]_2PtCl_6$, beginnt sich bei 211° zu zersetzen. $[(C_3H_7)_4As]_2AnCl_6$, feine verflüchtete Nadeln, Sm. $186—188^\circ$ [Partheil, Mannheim, loc. cit.].

Allyl-arsoniumverbindungen [Partheil, Ar. 287, 141 bis 143; Mannheim, A. 341, 223—225]. Das Allyljodid reagiert mit Arsenquecksilber schon bei Wasserbadtemperatur sehr leicht unter Bildung von Tetraallylarsoniumjodid-Quecksilberjodid,



gelbe Blättchen oder Tafeln, schwer löslich in Alkohol, viel leichter in Aceton, Sm. 74° . Setzt sich mit frisch gefälltem Chloräthyl um zu dem Salz $(C_3H_5)_4AsJ, HgCl_2$, Sm. $72,5^\circ$.

Andere Allylarsoniumverbindungen, wie die freie Base, das Chlorid und dessen Doppelsalze, konnten bisher nur in öligor Form erhalten werden.

Tetra-n-butylarsoniumjodid, $(C_4H_9)_4AsJ$, entsteht analog den niederen Homologen aus Arsen und n-Butyljodid bei $170—180^\circ$; kleine Nadeln, die sich bei $145—150^\circ$ unter Färbung zu zersetzen beginnen. Das Doppelsalz $(C_4H_9)_4AsJ, HgJ_2$, entsteht außer aus den Komponenten auch bei der Einwirkung von n-Butyljodid auf Arsenquecksilber; es bildet gelbe Nadeln vom Sm. 109° [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 141; Mannheim, A. 341, 204 und 221].

Tetra-n-butylarsoniumchlorid, $(C_4H_9)_4AsCl$, aus der Base und Salzsäure, farblose hygroskopische Kristalle. — $(C_4H_9)_4AsCl, HgCl_2$, ölige Tropfen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung strahlig-kristallinische

Masse, $[(C_2H_5)_4As]PtCl_6$, gelbe bis gelbrote Kristalle, die sich von ca. 145—147° mehr und mehr färben, bei 220° lebhaft zersetzen. — $[(C_2H_5)_4As]AuCl_4$, sehr kleine Nadeln, Sm. 181° (unscharf) [Partheil, Mannheim, loc. cit.].

Weitere Arseniumverbindungen.

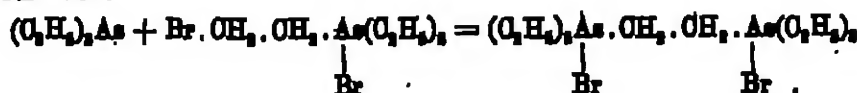
Tabelle 8.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Trimethyl-äthyl- arseniumjodid $(OH_3)_3(C_2H_5)AsJ$	300—330°	Durch Erhitzen von $(C_2H_5)_4AsH_3$ mit überschüssigem Jodmethyl	Dehn, Am. 22, 143
Trimethyl-äthyl- arseniumjodid $(OH_3)_3(C_2H_5)AsJ$	—	Durch Vereinigung von $(OH_3)_3(C_2H_5)As$ mit Jodmethyl	Dehn und Wilcox, Am. 24, 21
Dimethyl-diäthyl- arseniumjodid $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur	Cahours, A. 92, 208; A. 122, 209
do. Perjodid $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ_2$	—	Aus $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$ und J_2	Cahours, A. 92, 209; A. 122, 216
Dimethyl-diäthyl- arseniumbromid $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsBr$	—	Aus Kakodyl und Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur	A. 92, 209; A. 122, 209
Dimethyl-diäthyl- arseniumchlorid $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl$	—	Aus Kakodyl und Chloräthyl bei 180°	Nbenda
Dimethyl-diäthyl- arseniumhydroxyd $(OH_3)_2(C_2H_5)_2As.OH$	—	Aus $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsBr$ oder $(OH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$ mit Silberoxyd	Nbenda
Dimethyl-di-n- propyl-arsenium- jodid $(OH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und n-Propyljodid bei 140°	Dehn, Am. 40, 194
Dimethyl-diiso- propyl-arsenium- jodid $(OH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$	Oberschalt 220°	Aus Dimethylarsin, $(OH_3)_3AsH_3$, und Isopropyljodid	Dehn, Am. 25, 19
Dimethyl-diallyl- arseniumjodid $(OH_3)_2(C_3H_5)_2AsJ$	—	Aus Kakodyl und C_3H_5J , aus $(OH_3)_3AsH_3$ und C_3H_5J	Cahours, A. 122, 213 Dehn, Am. 25, 20
Dimethyl-diisobutyl- arseniumjodid $(OH_3)_2(C_4H_9)_2AsJ$	185°	Aus $(OH_3)_3AsH_3$ und Isobutyljodid	Dehn, Am. 24, 18

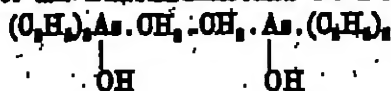
Name und Formel	Se.	Bildungsweise	Literaturangaben
Dimethyl-diacetyl- arsoniumjodid (OH ₂) ₂ (C ₂ H ₃) ₂ AsJ	—	Aus Kakodyl und Isoacetyl- jodid	Cahours, A. 92, 264; A. 122, 212
Dimethyl-diacetyl- arsoniumbromid (OH ₂) ₂ (C ₂ H ₃) ₂ AsBr	—	Aus Kakodyl und Isoacetyl- bromid	Cahours, A. 122, 212
Dimethyl-dioctyl- arsoniumjodid (OH ₂) ₂ (C ₈ H ₁₇) ₂ AsJ	58 bis 54°	Aus Dimethylarsin, (OH ₂) ₂ AsH ₂ , und Octyljodid, C ₈ H ₁₇ J	Dehn, Wilcox, Am. 25, 19
Dimethyl-propyl- isoacetyl-arsonium- jodid (OH ₂) ₂ (C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇)AsJ	—	Aus (OH ₂) ₂ (C ₂ H ₅)As und Isoacetyljodid bei 120°	Dehn, Am. 40, 123
Methyl-triäthyl- arsoniumjodid (OH ₂)(C ₂ H ₅) ₃ AsJ	—	Aus Methylarsin, OH ₂ AsH ₂ , und Jodäthyl	Dehn, Am. 22, 129
Äthyl-tri-n-propyl- arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇) ₃ AsJ	227° unter Zerk.	Aus Äthylarsin, C ₂ H ₅ AsH ₂ , und Normalpropyljodid	Dehn, Am. 40, 113
Äthyl-triisopropyl- arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇) ₃ AsJ	—	Aus C ₂ H ₅ AsH ₂ und Isopropyljodid	Dehn, Am. 40, 112
Äthyl-triacetyl- arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₂ H ₃) ₂ AsJ	Ober- halb 250°	Aus C ₂ H ₅ AsH ₂ und Isoacetyljodid	Dehn, Am. 22, 145
Di-n-propyl-diacetyl- arsoniumjodid (C ₃ H ₇) ₂ (C ₂ H ₃) ₂ AsJ	—	Aus Diacetylarsin, (C ₂ H ₃) ₂ AsH ₂ , und n-Propyl- jodid bei 160°	Dehn, Am. 40, 123

Äthylenhexäthyl-diarsonium-Verbindungen, Arsammonium- und Phospharsonium-Verbindungen.

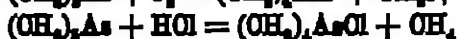
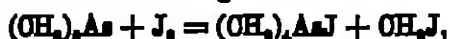
Äthylenhexäthyl-diarsoniumbromid entsteht durch direkte Addition von Triäthylarsin an α-Bromäthyl-triäthylarsoniumbromid (s. d.) bei 160°:



Mit Silberoxyd bildet das Diarsoniumbromid die Diarsoniumbase:



jedoch nur in kleiner Menge. Hauptprodukt der Reaktion war Trimethylarsin, von dem die schwerer flüchtige, ebenfalls flüssige Penta-Verbindung durch Rektifikation getrennt wurde. Die geringe Ausbeute wird verursacht durch die Unbeständigkeit des Pentamethylarsins, die es mit analog zusammengesetzten Körpern teilt¹⁾. Beweisend für seine Konstitution ist sein Verhalten gegen Jod, bzw. Salzsäure, wobei Tetramethylarsoniumjodid, bzw. -chlorid regeneriert wird:



[A. 122, 337—339].

¹⁾ Vgl. z. B. die Eigenschaften des AsCl_3 sowie den leichten Zerfall des Methylarsontrichlorids.

Zweiter Teil.

Arsinverbindungen der aromatischen Reihe.

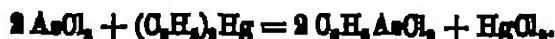
Auch hier möge, wie bei der Fettreihe und auf Grund des gleichen Schemas (vgl. „erster Teil“) der Beschreibung der einzelnen Gruppen vorgegangen eine

Zusammenstellung von Synthesen aromatischer Arsinverbindungen.

A. *Direkte Synthesen*, ausgehend von anorganisch gebundenem Arsen.

I. Primäre Verbindungen.

a) Primäre Chlorarsine können durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quackälberdiaryl erhalten werden:



b) Dialkylierte Basen, deren Parastellung zum Stickstoff unbesetzt ist, geben mit Arsentrichlorid die Chlorhydrate der entsprechenden Chlorarsine:



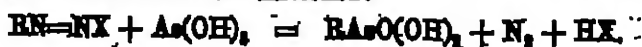
c) Beim Verschwimmen von primären Aminen mit Arsensäure tritt der Arsensäurerest in die Parastellung zum Stickstoff, so daß p-Amino-aryl-arsinsäuren gebildet werden. Ist die Parastellung besetzt, so erfolgt entweder keine derartige Arsenierung, oder es entstehen o-Amino-arylarsinsäuren:



d) Auch manche andere Körper wie Phenole, gewisse Indole, z. B. α-Methylindol, lassen sich arsenieren:



e) Bei der Einwirkung von arseniger Säure bzw. deren Salzen auf Diazoverbindungen wird die Diazo-Gruppe durch Arsen ersetzt derart, daß primäre Arsinsäuren entstehen:



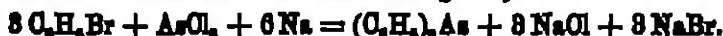
II. Sekundäre Verbindungen.

Beim Verschmelzen von primären Aminen mit Arsensäure werden, neben primären Amino-arylarbinsäuren, sekundäre (p,p'-)Diaminodiarylarsinsäuren erhalten:



III. Tertiäre Verbindungen.

a) Tertiäre Arsine entstehen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Arsenchlorid und Halogenaryl:



b) Ähnlich wie unter a) reagiert Arsenchlorid mit Phenylmagnesiumbromid:

B. Übergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit gleicher¹⁾ Radikalzahl:

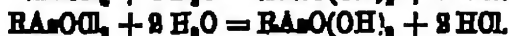
I. Ohne Valenzwechsel des Arsenatoms.

a) Ersatz von Halogen durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl:

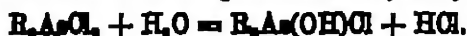
1. Primäre und sekundäre Halogenarsine geben mit Alkalien die entsprechenden Oxyde:



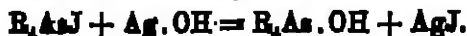
2. Die primären Arsintetra- und -oxyhalogenide, sowie die sekundären Arsenktrihalogenide geben mit Wasser die entsprechenden Arsinsäuren:



3. Die tertiären Arsenidihalogenide geben mit Wasser im allgemeinen Oxyhalogenide, mit Alkali die entsprechenden Hydroxyde (oder Oxyde):



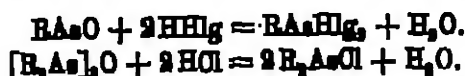
4. Die quartären Arseniumhalogenide geben mit feuchtem Silberoxyd die entsprechenden Arseniumhydroxyde:



b) Ersatz von Sauerstoff durch Halogen.

1. Die primären und sekundären Arsinoxyde geben mit Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden Halogenarsine:

¹⁾ D. h. diejenige Anzahl Radikale, die auf ein Arsenatom kommen, bleibt die gleiche.

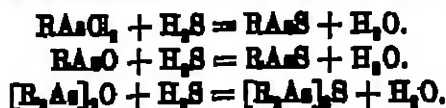


2. Die quartären Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwasserstoffsäuren in die entsprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

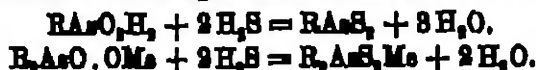


c) Ersatz von Halogen oder Sauerstoff durch Schwefel.

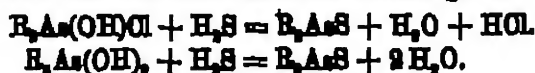
1. Primäre und sekundäre Halogenarsine bzw. Arsinoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide über:



2. Die primären und sekundären Arsinsäuren geben mit Schwefelwasserstoff entsprechende (höhere) Sulfide:

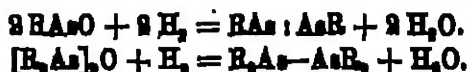


3. Die tertiären Arsinoxyhalogenide, -hydroxyde und -oxyde können mit Schwefelwasserstoff Sulfide geben:

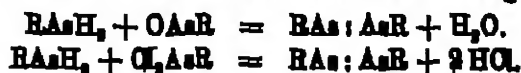


d) Radikalverdopplung.

1. Primäre Arsinoxyde lassen sich zu Arsenoverbindungen, sekundäre Arsinoxyde zu Tetraaryl-diarsinen (Arylkakodylen) reduzieren:



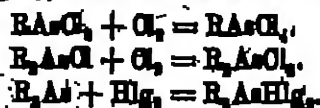
2. Primäre Arsine kondensieren sich mit primären Arsinoxyden oder Chlorarsinen zu Arsenoverbindungen.



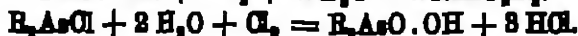
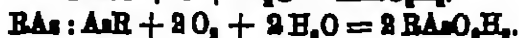
II. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit gleicher Radikalskizze, mit Valenzwechsel des Arsenatoms, und zwar:

a) Unter Uebergang des Arsenatoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.

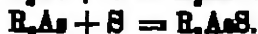
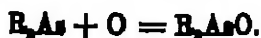
1. Anlagerung von Halogen an die primären und sekundären Halogenarsine (Arsinoxyde), sowie an die tertiären Arsine:



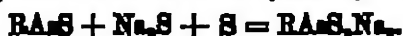
2. Oxydation der primären und sekundären Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arseno- und Kakodylverbindungen zu den entsprechenden Arsinsäuren:



3. Anlagerung von Sauerstoff oder Schwefel an die tertiären Arsine:



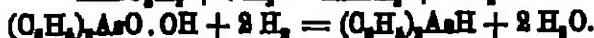
4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:



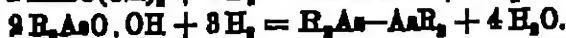
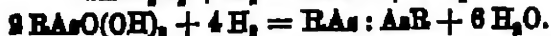
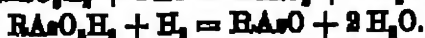
b) Mit Uebergang des Arsenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand:

Reduktion der primären und sekundären Arsinsäuren:

1. Zu Arsinen (mittels naszierenden H):



2. Zu Halogenarsinen, Arsinoxyden, Arseno- bzw. Kakodylverbindungen:



3. Gleichzeitige Reduktion und Schwefelung einer Arsinsäure:



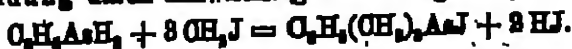
4. Reduktion tertiärer Arsinoxyde zu tertiären Arsinen:



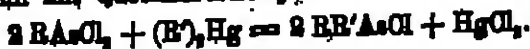
5. Uebergangsreaktionen zwischen Verbindungen mit ungleicher Radikalstuf:

I. Ueberführung radikalärmerer in radikalreichere Verbindungen:

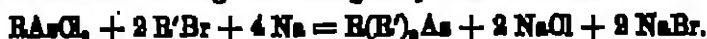
a) Uebergang eines primären Arsins in eine quartäre Arsoniumverbindung durch Einwirkung von Halogenalkyl:



b) Ueberführung eines primären Chlorarsins in ein sekundäres durch Behandeln mit Quecksilberdiäthyl:



c) Uebergang eines primären Chlorarsins in ein tertiäres Arsin durch Hinwirkung von Halogenaryl und Natrium:



d) Primäre und sekundäre Halogenarsine geben mit Zinkalkylen (Magnesiumhalogenalkylen) tertiäre (fettaromatische) Arsine:

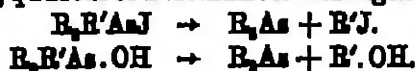


e) Tertiäre Arsine vereinigen sich mit Halogenalkylen zu quartären Arsoniumhalogeniden:



II. Ueberführung radikalreicherer in radikalärmere Verbindungen.

a) Uebergang quartärer Arsoniumverbindungen in tertiäre Arsine:



b) Uebergang eines tertiären Arsendihalogenids in ein sekundäres Halogenarsin:



c) Uebergang eines sekundären Arsintrichlorids in ein primäres Chlorarsin:



d) Tertiäre aromatische Arsine können durch Erhitzen mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur in primäre Chlorarsine verwandelt werden:



Vergleicht man die Synthesen aliphatischer und aromatischer Arsinverbindungen miteinander, so ergibt sich, daß die Uebergangsreaktionen in beiden Reihen vielfach die gleichen sind. Hier ist jedoch ein sehr wichtiger Zusatz zu machen, ohne welchen die obige Zusammenstellung ein unrichtiges Bild ergeben würde. Im Gegensatz zur aliphatischen treten in der aromatischen Reihe die kernsynthetischen Reaktionen, die in der gegebenen Uebersicht nicht berücksichtigt werden konnten, in ihre Rechte. Die außerordentliche Bereicherung, die das Material namentlich der primären aromatischen Verbindungen in der neuesten „biologischen“ Periode der Arsenchemie erfahren hat, ist zu einem großen Teil der Anwendung der Kernsynthese, also der Einführung und Umformung von Substituenten am Benzolkern, zu verdanken. Hieron wird unten noch öfters die Rede sein (vgl. „primäre Arstrukturen mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest“).

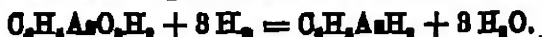
I. Die primären Arsinverbindungen.

1. Primäre Arsine.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Durch energische Reduktion der primären Arsin säuren (s. d.) mit naszierendem Wasserstoff gelangt man zu den entsprechenden primären Arsinen. Diese sind ausgezeichnet durch große Veränderlichkeit, insbesondere sind sie äußerst oxydabel; sie besitzen ferner keine basischen Eigenschaften.

Phenylarsin, $C_6H_5AsH_2$, wird durch Reduktion von Phenylarsinsäure mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure und Extrahieren mit Äther bereitet [Palmer, Dehn, B. 84, 8598]¹⁾:



Es stellt ein durchsichtiges, sehr stark Lichtbrechendes Öl von eigentümlichem, etwas an Phenylisocyanil erinnerndem Geruch dar; Sd. 148°. An der Luft oxydiert es sich zu einem festen, gelben Körper, wahrscheinlich Arsenobenzol, $C_6H_5As=As.C_6H_5$ (s. d.); Salpetersäure oxydiert es zu Phenylarsinsäure. Beim Erhitzen mit Jodalkylen liefert Phenylarsin Phenyltrialkylarsoniumjodide [Dehn, Am. 33, 147], während es, für sich allein über 800° erhitzt, in Triphenylarsin, Arsen und Wasserstoff zerfällt [Dehn, Am. 40, 117]:



Benzylarsin, $C_6H_5.CH_2.AsH_2$, entsteht analog durch Reduktion von Benzylarsinsäure mit Zinkstaub und Salzsäure; gelbliche Flüssigkeit, die unter 262 mm Druck bei 140° siedet. Vereinigt sich mit Platinchlorid zu $C_6H_5.CH_2.AsH_2.PtCl_4(P)$; durch Oxydation an der Luft geht es in Benzylarsinsäure und ein rotes Produkt, vielleicht $[C_6H_5As]_2$, über; eine ähnliche, polymere Arsenoverbindung scheint sich auch beim Erhitzen des Arsins auf 850° zu bilden [Dehn, Am. 40, 118 und 120].

b) Primäre Arsine mit substituierterem Kohlenwasserstoffrest.

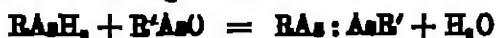
Primäre substituierte Arsine sind von Kahn dargestellt und untersucht worden. Dieselben entstehen aus den entsprechenden substituierten

¹⁾ Nach Kahn [Oben, Ztg. 1912, 1099] ist es keineswegs nötig, den Zinkstaub zu amalgamieren. Wesentlich ist dagegen, daß das gebildete Arsin sofort dem Reaktionsgemisch entzogen wird, was am besten durch Vornahme der Reaktion in strömendem Wasserdampf geschieht. Kahn beschreibt das Phenylarsin als eine außerordentlich giftige Substanz, die die Schleimhäute heftig angreift und auch auf der Haut sehr schmerzhaft Verätzungen und Entzündungen hervorruft. Sd. 96° unter 2 mm, Sd. 80° unter 10 mm Druck.

Arsineäuren²⁾ durch energische Reduktion in saurer Lösung mit naszierendem Wasserstoff. Im Gegensatz zum Phenylarsin sind die substituierten Arsine, welche sahbildende Gruppen im Molekül enthalten, verhältnismäßig beständig und ungiftig und besitzen therapeutische Wirkung, z. B. bei trypanosomeninfizierten Tieren; eine praktische Verwendung in der Medizin hat sich daraus allerdings [noch nicht ergeben [Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 251 571, O. 12, II, 1415]. Vom chemischen Standpunkt hervorzuheben ist die Fähigkeit der Arsine, mit den primären Halogenarsinen bzw. den primären Aminoxyden unter Bildung von Arsenverbindungen (s. d.) zu reagieren:



Diese Reaktion ist von besonderem Interesse, weil sie durch Hinwirkung eines Arsins auf ein Arsinoxyd (Ochlorarsin) mit anders gearieteten Kohlenwasserstoffrest die Synthese von unsymmetrischen Arsenverbindungen zuerst ermöglicht hat:



[R. Kahn, loc. cit.; D.R.P. 254 187].

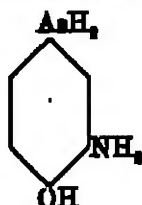
4-Aminophenyl-arsin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$. 4-Aminophenylarsinsäure wird in Methylalkohol mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, woraus man vom Ungelösten abfiltriert und mit Natronlauge alkalisch macht. Man destilliert nun mit Wasserdampf und entzieht das Produkt dem Destillat durch Aether. Beim Verdunsten hinterbleibt das Arsin als farbloses Öl vom Sd. 182° unter 10 mm Druck, leicht löslich in Alkohol, Aether. Blassgelb, schwer löslich in Wasser. An der Luft scheidet es infolge Oxydation alsbald einen Niederschlag von gelbem Diamino-arsenobenzol aus [Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 251 571, O. 12, II, 1415].

p-Phenylglycin-arsin, $COOH \cdot OH \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$. p-Phenylglycinarsinsäure wird mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Aus dem Filtrat vom ungelösten Metall fällt Natriumacetat das Zinksalz des p-Phenylglycinarsins als weißen Niederschlag aus. Durch Umesterung mit Soda gewinnt man daraus eine Lösung des Natriumsalzes, aus dem Salzsäure das freie Phenylglycinarsin abscheidet. Schwach gelblicher Niederschlag, färbt sich bald tiefer gelb und varpelt sich beim Erhitzen, indem es sich über 100° dunkel färbt. In Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich [loc. cit.].

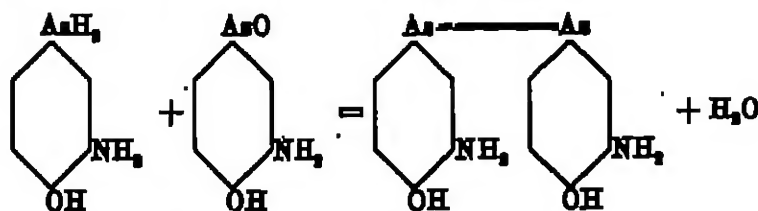
²⁾ Oder auch aus den entsprechenden Arsinoxyden bzw. Arsenverbindungen.

4-Oxyphenylarsin, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsH}_2$. Man reduziert 4-Oxyphenylarsinsäure (s. d.) mit Zinkstaub und Salzsäure, filtriert vom Ungelösten und schüttelt mit Äther aus. Dem Äther wird das Reaktionsprodukt durch Natronlauge entzogen und aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Weißer Niederschlag, der sich unter Gelbfärbung beim Aufbewahren verändert und schließlich rot wird. Färbt sich beim Erhitzen auf 75° dunkel und zersetzt sich vollständig bei 155° ; löslich in Natronlauge, schwer in Wasser, Alkohol [loc. cit.].

8-Amino-4-oxy-phenylarsin



Man reduziert 8-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (s. d.) mit Zinkstaub und Salzsäure. Aus der schließlich entfärbten, filtrierten Lösung kristallisiert beim Abkühlen das Chlorsinkdoppelsalz des Reaktionsproduktes, das man mit Natriumacetat zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Arsin wird in Äther aufgenommen, dem Äther durch Natronlauge entzogen und aus dieser Lösung durch Essigsäure abgeschieden. Pulver, färbt sich oberhalb 100° dunkel und zersetzt sich vollkommen bei 185° ; löslich in Natronlauge und Salzsäure, Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser [loc. cit.]. Die Substanz ist interessant wegen ihrer guten therapeutischen Wirkung und ferner wegen ihrer Verwandtschaft mit der Base des Salvarsans (s. d.), in welche sie durch Kuppeln mit 8-Amino-4-oxyphenylarsinoxyd übergeht:



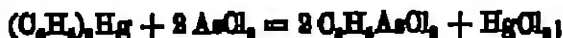
[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099 und D.R.P. 254 187].

2. Primäre Halogenarsine.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Versuche, diese Körper nach Friedel und Crafts aus Kohlenwasserstoff und Arsenichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu synthetisieren, sind gescheitert; dagegen entstand beim Durchleiten der

Dämpfe von Benzol und AsCl_3 durch ein glühendes Rohr Phenyl-
dichlorarsin, das sich aber vom gleichzeitig gebildeten Diphenyl
nicht recht trennen ließ [La Coste, Michaelis, B. 11, 1888; A. 201,
191, 198]. Zur Darstellung der Arylhalogenarsine setzt man ent-
weder die entsprechenden Quecksilberdiaryle mit Arsenichlorid um:



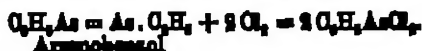
oder man erhitzt die Triarylsarsine (s. d.) mit Arsenichlorid auf
höhere Temperatur:



Michaelis gibt der zweiten Reaktion den Vorzug, da die mittels Queck-
silberdiaryl hergestellten Arsenverbindungen bisweilen hartnäckig Queck-
silberchlorid festhalten.

Die Arylhalogenarsine gehen mit Alkalien in die Arylsarsinoxyde
über, aus denen sie umgekehrt durch Einwirkung starker Halogenwasser-
stoffsäuren erhalten werden können. Die Jodarsine sind lebhaft gelb
bis gelbbrot gefärbt.

Phenyldichlorarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$, bildet sich auch aus Arsenobenzol
(s. d.) und Chlor [Michaelis, Schulte, B. 14, 918]:



Ueber die Darstellung mittels $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ vgl. Michaelis, B. 8, 1817; M., La Coste,
A. 201, 198; mittels $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$: M., Beese, B. 16, 2876; M., Loesner, B. 27, 234.
Es ist eine farblose, stark Lichtbrechende Flüssigkeit, die bei $250-253^\circ$ siedet, an
der Luft kaum raucht und gegen Wasser beständig ist. Riecht in der Kälte schwach,
in der Wärme scharf und stechend und wirkt, auf die Haut gebracht, heftig ätzend.

Phenyldibromarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBr}_2$. Bildung aus Phenylsarsinoxyd,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$, und starker Bromwasserstoffsäure beim Erwärmen [La Coste, M., A.
201, 200]. Farblos oder schwach gelbe Flüssigkeit, die bei 223° nicht unzer-
setzt siedet. Zerfällt mit Brom nach der Gleichung:



Phenyldijodarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}_2$, eine rote, ölige Flüssigkeit, entsteht eben-
falls aus dem Phenylsarsinoxyd und Jodwasserstoffsäure, ferner auch beim Auf-
bewahren von Jodarsenebenzell (s. d.):



[M., Schulte, B. 14, 918; 14, 1938].

¹⁾ Wie Quecksilberdiphenyl reagiert auch Magnesiumdiphenyl: Waga, A.
262, 277.

Homologe Arylhalogenarsine.

Tabelle 4.

Name und Formel	Sm.	Sd.	Bildungsweise	Literaturangaben
2-Methylphenyl-dichlorarsin, o-Tolyldichlorarsin $C_6H_5 \begin{cases} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{OH}_2 (2) \end{cases}$	—	264° in CO_2	Aus Quecksilber-o-ditoly und Arsen-trichlorid	La Coste, Michaelis ¹⁾ , A. 301, 248
3-Methylphenyl-dichlorarsin, m-Tolyldichlorarsin $C_6H_5 \begin{cases} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{OH}_2 (2) \end{cases}$	—	270°	Aus m-Tritolyarsin und Arsen-trichlorid bei 300°	M., A. 229, 229
4-Methylphenyl-dichlorarsin, p-Tolyldichlorarsin $C_6H_5 \begin{cases} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{OH}_2 (4) \end{cases}$	81°	257° in CO_2	Aus Quecksilber-p-ditoly und Arsen-trichlorid; aus Tri-p-tolyarsin und $AsCl_3$ bei 280—240°	La Coste, M., A. 281, 243 M., A. 229, 201
Benzyl-dichlorarsin $C_6H_5CH_2AsCl_2$	—	175° unter 50 mm Druck	Aus Tribenzylarsin und Arsen-trichlorid bei 160—180°	M., Pastow, A. 228, 91
2,4-Dimethylphenyl-dichlorarsin, m-Xylyldichlorarsin $C_6H_3 \begin{cases} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{OH}_2 (2) \\ \text{OH}_2 (4) \end{cases}$	42—43°	278°	Aus Quecksilber-di-xylyl und Arsen-trichlorid; aus Tri-m-xylyarsin und $AsCl_3$ bei 240°	M., A. 229, 230
2,5-Dimethylphenyl-dichlorarsin, p-Xylyldichlorarsin $C_6H_3 \begin{cases} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{OH}_2 (2) \\ \text{OH}_2 (5) \end{cases}$	63°	285°	Aus Quecksilber-di-xylyl und Arsen-trichlorid. Aus Tri-p-xylyarsin und $AsCl_3$ bei 280°	M., A. 229, 236
2,5-Dimethylphenyl-dijodarsin $C_6H_3 \begin{cases} \text{AsJ}_2 (1) \\ \text{OH}_2 (2) \\ \text{OH}_2 (5) \end{cases}$	42°	—	Aus 2,5-Dimethylphenyl-arsin-oxid und Jodwasserstoffsäure	M., A. 229, 237
2,4,5-Trimethylphenyl-dichlorarsin, Pseudocumyl-dichlorarsin $C_6H_2 \begin{cases} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{CH}_3 (2) \\ \text{CH}_3 (4) \\ \text{CH}_3 (5) \end{cases}$	62,5°	190° unter 80 mm	Aus Tri-pseudocumylarsin und Arsen-trichlorid bei 200°	M., A. 229, 239

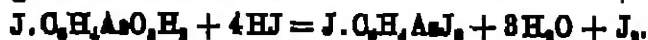
¹⁾ Der Name Michaelis ist im nachfolgenden häufig mit M. abgekürzt.
Berthel, Handbuch der organischen Arsenverbindungen.

Name und Formel	Sm.	Sd.	Bildungsweise	Literaturangaben
4-Isopropyl-phenyl-dichlorarsin p-Cumyl-dichlorarsin $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{AsCl}_2 (1) \\ \text{OH(CH}_2)_3 (4) \end{smallmatrix}$	—	170° unter 80 mm	Aus Triisopropylarsin und Arsen-trichlorid bei 170°	Michäelis, A. 220, 840
Tert-Butyl-phenyl-dichlorarsin $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{AsCl}_2 \\ \text{O(CH}_2)_3 \end{smallmatrix}$	—	175—180° unter 80 mm	Aus Tri-(tert-butyl-phenyl)arsin und Arsen-trichlorid bei 200°	M., A. 220, 841
α -Naphthyl-dichlorarsin $C_{10}H_7\text{AsCl}_2$	62°	—	Aus Quecksilber- α -dinaphthyl und Arsen-trichlorid. Aus α -Trinaphthylarsin und AsCl_3	Kelbe, B. 11, 1508; M., Schulte, B. 15, 1984 M., A. 220, 842
β -Naphthyl-dichlorarsin $C_{10}H_7\text{AsCl}_2$	69°	—	Aus Quecksilber- β -dinaphthyl und Arsen-trichlorid	M., A. 220, 842
Biphenyl-p-chlorarsin, 4-Phenylbenzol-chlorarsin $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot \text{AsCl}_2$	74°	—	Aus Arsenoxyd durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure	Lettermann, Diss., S. 22, Rostock 1911.

b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest.

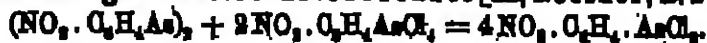
Primäre Halogenarsine mit substituiertem Aryl entstehen zum Teil nach den gleichen Reaktionen wie die vorstehend beschriebenen mit Kohlenwasserstoffrest, namentlich auch aus den entsprechenden Arsenoxyden durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren; manche, namentlich Jodarsine, wurden durch Reduktion der Arsinsäuren dargestellt.

4-Jodphenyl-dijodarsin, $J \cdot C_6H_4 \cdot \text{AsJ}_2$, goldgelbe Nadeln vom Sm. 80°, wird durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf p-Jodphenylarsinsäure (s. d.) sowie als Nebenprodukt bei der Darstellung der letzteren erhalten:



Gibt mit Wasser das Oxyd $J \cdot C_6H_4 \cdot \text{AsO}$ [Mamell, Patta, C. 69, I, 1091; II, 1856; biologische Wirkung C. 11, II, 628].

8-Nitrophenyl-dichlorarsin, $\text{NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot \text{AsCl}_2$, kleine, weiße Kristalle vom Sm. 46—47°, entsteht aus dem Tetrachlorid durch Behandeln mit überschüssigem Dinitro-arsenobenzol [M., Loesner, B. 27, 269]:



8-Nitrophenyl-dibromarsin, $\text{NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot \text{AsBr}_2$, kleine weiße Kristalle, wurde aus der Arsenverbindung durch Einwirkung von Brom in Petroläther gewonnen:



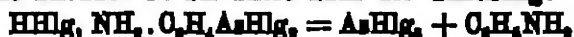
[B. 27, 269]. Analog entsteht

8-Nitro-4-Methylphenyl-dibromarsin, $\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsBr}_2$, weiße oder schwach bräunliche Schuppehen, die sich bei 260° zersetzen [Michaelis, A. 220, 816].

4-Aminophenyldichlorarsin-Chlorhydrat,



Nadelchen vom Sm. $139-140^\circ$, in unreinem Zustand bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 4-Aminophenylarsinsäure beobachtet [Ehrlich, Berthelm, B. 42, 920], wird rein aus p-Aminophenylarsinoxyd und Salzsäure erhalten. Analog entsteht das Bromarsin-Bromhydrat, lockere, kristallinische Masse, Sm. um 184° , und das Jodarsin-Jodhydrat. Letzteres wird jedoch vorteilhafter durch Reduktion der p-Aminophenylarsinsäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt; lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver, verdunstet sich oberhalb 90° ohne scharfen Sm., löst sich in Wasser farblos auf unter hydrolytischer Spaltung in Arsinoxyd und Jodwasserstoffsäure. Diese drei Halogenarsine zerfallen in der Hitze nach der Gleichung:



[Berthelm, B. 44, 1070—1072].


4-Acetaminophenyl-dichlorarsin-Semichlorhydrat $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O.NH.C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2]_2, \text{HCl}$. Darstellung durch Reduktion von 4-Acetamino-phenylarsinsäure (s. d.) mit Phosphortrichlorid in Mäsigester; dörbe, warzige Kristallgebilde, Sm. 187° unter Schäumen [Berthelm, B. 44, 1074].

4-Dimethylamino-phenyldichlorarsin-Chlorhydrat, $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$, feine weiße Nadeln, Sm. 116° , entsteht aus dem Arsinoxyd und starker Salzsäure; analog mittels Bromwasserstoffsäure das Bromarsin-Bromhydrat [M., Rabinerson, A. 270, 142]. Ebenfalls aus den Arsinoxyden und den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen folgende

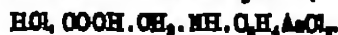
Homologe und substituierte Dialkylamino-arylhalogenarsine.

Tabelle 2.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylamino-phenyldichlorarsin-Chlorhydrat, $\text{HCl}, (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$	129°	M., Rabinerson, A. 270, 142
4-Dimethylamino-2-bromphenyl-dichlorarsin-Chlorhydrat, $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_3(\text{Br})\text{AsCl}_2$	115°	Mroczkowski, Dissertation, Bostock, 1910, S. 22—42
Bromarsin-Bromhydrat	145°	
Jodarsin-Jodhydrat	182° u. Zers.	

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylamino-3-methylphenyldichlorarsin-Chlorhydrat $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{AsCl}_2$	112°	Mrooskowski, Dissertation, Rostock, 1910, S. 51
4-Dimethylamino-3-methylphenyldichlorarsin-Chlorhydrat $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{AsCl}_2$	145°	Michaelis, A. 229, 819; Mrooskowski, Diss., S. 53—57
Bromarsin-Bromhydrat	165°	
Jodarsin-Jodhydrat	—	
4-Dimethylamino-2,5-dimethylphenyldichlorarsin-Chlorhydrat $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_2$	156°	Mrooskowski, Diss., S. 61
Bromarsin-Bromhydrat	160°	
4-Dimethylamino-naphtyldichlorarsin-Chlorhydrat AsCl_2  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$	—	Mrooskowski, Diss., S. 68
Bromarsin-Bromhydrat	—	
2-Dimethylamino-naphtyldichlorarsin-Chlorhydrat, $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{AsCl}_2$	158°	Ebenda, S. 68
Bromarsin-Bromhydrat	158°	
4-Dimethylamino-3-methoxyphenyldichlorarsin-Chlorhydrat $\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)\text{AsCl}_2$	158°	Ebenda, S. 75—76
Bromarsin-Bromhydrat	—	
Jodarsin-Jodhydrat	97°	

4-Phenylglycindichlorarsin-Chlorhydrat,



Mine Lösung von p-Phenylglycin-arsinsäure (s. d.) in starker Salzsäure wird in Gegenwart einer Spur Jodwasserstoffsäure bei -10° mit schwefeliger Säure reduziert, worauf das Chlorarsin kristallinisch ausfällt [D.R.P. 251104, C. 18, II, 1414 u. D.R.P. 254187].

4-Amino-3-nitro-phenyl-dijodarsin, $(\text{NH}_2)(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{AsI}_2$, Sm. 90°, wurde durch Behandeln der entsprechenden Arsinsäure mit Jodwasserstoffsäure in gelinder Wärme erhalten [Mameli, C. 69, II, 1287].

4-Methoxyphenyldichlorarsin, Anisyldichlorarsin, $\text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$, entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Halogenarsine mit Kohlenwasserstoffret durch Erhitzen von Triäthylarsin mit Anisatdichlorid auf 200° [M.].

Weitz, B. 29, 51]. Farblose Kristallmasse Sm. 48°, Sch. 160° unter 30 mm, 230° unter 117 mm [Michaelis, A. 299, 296]. Analog zum Triphenylarsin bei 230° wurde erhalten das

4-Aethoxyphenyl-dichlorarsin, Phenetyldichlorarsin $C_6H_5O.C_6H_4.AsCl_2$, Sch. 193° unter 28 mm [M., A. 299, 299].

4-Carboxy-phenyl-dichlorarsin, Benzarsinchlorür, $COOH.C_6H_4.AsCl_2$. Darstellung aus dem Jodür mittels Chlorsilber, besser aus der p-Benzarsinsäure durch Phosphortrichlorid. Farbloses Nadeln, Sm. 157—158° [La Coste, A. 292, 16].

4-Carboxyphenyl-dijodarsin, Benzarsinjodür, $COOH.C_6H_4.AsJ_2$, entsteht durch Reduktion der Arsensäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in der Wärme [La Coste, A. 293, 15]. Gelbe, wollige Nadeln aus Chloroform, deren Sm. La Coste mit 153°, Berthelm mit 172° angibt [B. 41, 1857].

Säureschlorid des Benzarsinchlorürs



Diese Substanz wird durch Behandeln von Benzarsinchlorür oder von benzarsiniger Säure, $COOH.C_6H_4.As(OH)_2$ (s. d.), bzw. deren Anhydrid mit Phosphor-pentachlorid erhalten. Kleinh. bewegliche, an feuchter Luft raschende Flüssigkeit, löslich in Chloroform, Äther, Benzol; Sch. 189—190° unter 19 mm Druck [Franz, P. 441 215; Rep. Chem. 1912, 905]. Verhält sich gegen Alkohole und Phenole wie Benzoylchlorid [vgl. Fournau, Ceschelin Chem. Ztg. 1912, 1214].

3. Primäre Arsinoxyde.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese sind durch Behandeln der Halogenarsine, meist der Chlorarsine, mit Wasser und Alkali oder Alkalikarbonat erhalten worden:



Sie stellen feste, weiße Körper dar, die weniger gut kristallisieren als die Arsinsäuren; beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzen sie sich, nicht selten unter Bildung eines tertiären Arsins:



Die primären Arsinoxyde besitzen ferner einen amphoteren Charakter; sie lösen sich sowohl in starken Säuren (mit Halogenwasserstoffsäuren werden die Halogenarsine zurückgebildet), als auch in kausischem Alkali (nicht oder nur wenig in Alkalikarbonat und Ammoniak). Die diesen salzartigen Alkaliverbindungen entsprechenden „arylarseinigen Säuren“ $RA.s(OH)_2$ sind jedoch nur ausnahmsweise bekannt; besser charakterisiert

sind ihre Ester, $\text{RAs}(\text{OR})_2$. — Mit Oxydationsmitteln gehen die Arminoxyde in die Arylarsinsäuren über:



während mit Reduktionsmitteln Arsenoverbindungen entstehen:



Arsenobenzol

Phenylarsinoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$, wird aus Phenyldichlorarsin durch Behandlung mit Wasser und Soda und Umlösen des ausgeschiedenen festen Kuchens mit Alkohol erhalten [La Coste, Michaelis, A. 201, 200]; kristallinische Krusten von charakteristischem, an Arsen erinnerndem Geruch, reist beim Erwärmen die Schleimhüte heftig. Es ist mit Wasserdampf etwas flüchtig, löslich in Benzol, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure wird das Chlorür zurückgebildet; Natronlauge löst das Oxyd leicht, nicht aber Ammoniak. Sm. 119—120°; bei höherem Erhitzen entsteht Triphenylarsin und arsenige Säure.

Phenylarsinimid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As} = \text{NH}$; resultiert durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phenyldichlorarsin, gelöst in Benzol. Weiße Kristallmasse, Sm. 270°, löslich in Benzol, Xylol, wenig löslich in Äther, absolutem Alkohol; äußerst empfindlich gegen Wasser, mit dem es sofort in Phenylarsinoxyd und Ammoniak zerfällt. Durch Einwirkung von Aminen auf Phenyldichlorarsin scheinen Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})\text{NH}\cdot\text{R}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})\text{NR}_2$ zu entstehen [M., A. 820, 291].

Phenylarsinigsäure-Ester werden ganz allgemein erhalten durch Behandeln von Phenyldichlorarsin mit Natriumalkoholaten bzw. -phenolaten:



Diese Ester sind sehr leicht versäufbar und zerfallen schon mit Wasser in Phenylarsinoxyd und den betreffenden Alkohol [M., A. 820, 286—290].

Dimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{COCH}_3)_2$, farblos, eigentümlich riechende Flüssigkeit, siedet nicht ganz unzersetzt bei 220°, unter 18 mm bei 116°. — Diäthylester, Bd. 127° unter 15 mm. — Diphenylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Bd. 245° unter 15 mm, zerfällt auch aus Phenyldichlorarsin und Phenol bei 200°, ist aber dann leicht chlorhaltig. — Di-p-krotyl ester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2$, gelbliches Öl, Bd. 235° unter 12 mm. — Diphenylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, hellgelbes Öl, Bd. 266° unter 20 mm. — Di-β-naphthylester, farblose Nadeln, Sm. 112—114°. — 1,2-Phenylene ester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4)_2$, aus Brenzkatechinblei und Phenyldichlorarsin in Xylol, weiße, starklich kristallinische Masse, Sm. 88°, Bd. 197—198° unter 15 mm.

Die Homologen des Phenylarsinoxyds sind sämtlich, wie das Anfangsglied der Reihe, aus den entsprechenden Chlorarsinen durch Behandeln mit Wasser und Soda (gelegentlich auch Natriumhydroxyd) erhalten worden:

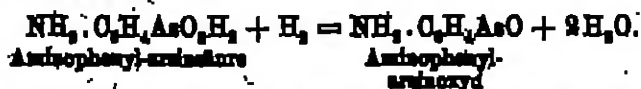
Hemologe Aryl-arsinoxyde.

Tabelle 3.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
2-Methylphenyl(o-Tolyl)-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AsO} (1) \\ \text{OH}_2 (2) \end{smallmatrix}$	145—146°	La Coste, Michaelis, A. 201, 251
2-Methylphenyl(m-Tolyl)-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AsO} (1) \\ \text{OH}_2 (2) \end{smallmatrix}$	—	M., A. 220, 327
4-Methylphenyl(p-Tolyl)-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AsO} (1) \\ \text{OH}_2 (4) \end{smallmatrix}$	153°	La Coste, M., A. 201, 251
2,4-Dimethylphenyl(m-Xylyl)-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{AsO} (1) \\ \text{OH}_2 (2) \\ \text{OH}_2 (4) \end{smallmatrix}$	Gegen 220°	M., A. 220, 329
2,5-Dimethylphenyl(p-Xylyl)-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{AsO} (1) \\ \text{OH}_2 (2) \\ \text{OH}_2 (5) \end{smallmatrix}$	165°	M., A. 220, 327
Tert.-Butylphenyl-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AsO} \\ \text{O}(\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$	89°	M., A. 220, 341
1-Naphthyl(a-Naphthyl)-arsinoxyd $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AsO}$	242°	M., Schulte, B. 15, 1934
2-Naphthyl(β-Naphthyl)-arsinoxyd	270°	M., A. 220, 345
Biphenyl-p-arsinoxyd, 4-Phenylbenzol-arsinoxyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$	193°	Lettermann, Dim., B. 31 Hombrook 1911

b) Arylarsinoxyde mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest.

Hinge der hierher gehörigen Verbindungen sind durch direkte Synthese erhalten worden (vgl. Dimethylamino-phenylarsinoxyd), andere entstehen, wie die nicht substituierten Arsinoxyde, aus den Halogenarsinen durch Behandlung mit Alkalien. Als wichtigste Bildungswiese kommt jedoch hier die Reduktion der entsprechenden Arsinsäuren in Betracht; z. B.:



So gelingt es namentlich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die salz- oder schwefelsaure Lösung (Suspension) der Arsinsäuren bei

Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoffsäure das Arsinoxyd zu erhalten, dessen Isolierung sich dann nach seinen Eigenschaften zu richten hat; in anderen Fällen ist die Reduktion der Arsinsäure mit Phenylhydrazin oder Phosphortrichlorid bewirkt worden [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 43, 918—920]. Die Produkte sind mit Vorsicht zu behandeln, da viele die Schleimhäute der Nase und des Rachens in der heftigsten Weise angreifen. Ueberhaupt zeigen die Arsinoxyde sehr ausgesprochene physiologische Wirkungen: sie sind ganz bedeutend giftiger als die zugehörigen Arsinsäuren und auch giftiger als die entsprechenden Arsenverbindungen. Manche besitzen selbst noch in sehr großen Verdünnungen stark abtötende Wirkung auf Parasitenanschwemmungen und vermögen infizierte Tiere der Heilung zuzuführen, ohne jedoch bisher in der Humanmedizin Verwendung gefunden zu haben [vgl. „Arsenverbindungen mit substituierten Kohlenwasserstoffresten“].

4-Jodphenyl-arsinoxyd, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$, entsteht aus dem Jodarsin durch Behandeln mit Wasser, Alkalien oder Alkalikarbonaten. Sm. 245—250° [Mameli, Patta, C. 69, II, 1856].

8-Nitrophenyl-arsinige Säure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{OH})_2$. Zur Darstellung löst man das Chlor- oder Bromarsin in Alkali und fällt mit Kohlensäure oder Salzsäure. Die Substanz bildet weiße Flocken, die sich beim Erhitzen bräunen und verpuffen; sie sind infolge des acidifizierenden Einflusses der Nitrogruppe merklich löslich in kohlensaurem Alkali [M., Loesener, B. 27, 269].

4-Nitrophenyl-arsinige Säure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{OH})_2$, wird aus 4-Nitrophenylarsinsäure durch Reduktion mit schwelliger Säure und Jodwasserstoffsäure erhalten. In Wasser unlösliches Pulver, das sich in Natronlauge löst und aus dieser Lösung (im Gegensatz zur entsprechenden Arsinsäure) durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird [D.R.P. 250204, C. 12, II, 882].

4-Aminophenyl-arsinoxyd, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird durch Reduktion der p-Aminophenylarsinsäure (Arandinsäure) mittels schwelliger Säure bei Gegenwart von etwas Jodwasserstoffsäure, mit Phenylhydrazin oder auch mit Phosphortrichlorid erhalten; im letzteren Falle entsteht intermediär das Chlorhydrat des Chlorarsins,

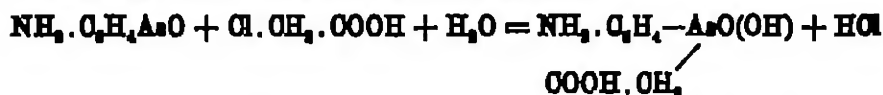


Prächtige, glasglänzende Prismen, die von 80° an erweichen und bei 100° unter Aufschäumen sich verflüchtigen; durch Trocknen bei 15 mm Druck und 65° gehen sie in die wasserfreie Substanz über, die um 100° teilweise schmilzt, dann wieder fest wird und bei 185—186° klar und durchsichtig geschmolzen ist. Das p-Amino-phenylarsinoxyd ist ein äußerst reaktionsfähiger Körper es vereint nicht nur die Re-

aktionen der primären Amine mit denjenigen der Arsinoxyde, sondern offenbart noch eine besondere Beweglichkeit des Moleküls: so verwandelt es sich beim bloßen Aufkochen seiner wässrig-sauren Lösung in 4,4',4''-Triamino-triphenylarsin (s. d.):



Andrerseits zeigt es, namentlich in alkalischer Lösung, einen ungesättigten Charakter und geht gerne wieder in die gesättigten Verbindungen mit fünfwertigem Arsen über; unter geeigneten Bedingungen geschieht dies unter Herstellung einer zweiten Arsen-Kohlenstoffbindung, so daß eine sekundäre Arsinsäure entsteht:



[Ehrlich, Bertheim, B. 43, 917; D.R.P. 200057, Cl. 09, I, 968].

Auch in biologischer Hinsicht ist das 4-Aminophenylarsinoxyd sehr interessant. Es ist außerordentlich viel giftiger als die entsprechende Arsinsäure; im Gegensatz zur letzteren wirkt es auch „in vitro“ auf Trypanosomen ein, und zwar noch in großen Verdünnungen. So bewirkten Trypanosomen, die in einer Lösung 1:8000000 p-Aminophenylarsinoxyd aufgeschwemmt waren, keine Infektion mehr, und selbst bei einer Verdünnung von 1:24000000 war noch eine Wirkung zu erkennen dadurch, daß die Infektion sich um 24 Stunden verzögerte [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1267]. Nach Ehrlich hat man sich diesen Vorgang so vorzustellen, daß reaktionsfähige Gruppen der Parasitensubstanz, die sog. Ohamoceptoren bzw. Arsenoceptoren, den dreiwertigen Arsenrest des p-Aminophenylarsinoxyds (sowie anderer Arsinoxyde und Arsenverbindungen) verankern, nicht aber den gesättigten, fünfwertigen der Aminophenylarsinsäure. Daß die letztere „in vivo“ gleichwohl eine abtötende Wirkung ausübt, erklärt Ehrlich dadurch, daß sie im Organismus des Versuchstieres, wenigstens zum Teil, zum Arsinoxyd reduziert wird [vgl. Ehrlich, B. 43, 27 ff.; W. Roehl, Berl. klin. Wochenschr. 1909, Nr. 11; Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentelle Therapie Bd. 2, Heft 4, S. 496 (1909)].

4-Amino-8-methylphenyl-arsinoxyd, $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}$, entsteht durch Reduktion der 4-Amino-8-methylphenylarsinsäure. Erweicht unter 100° , ist bei ca. 160° klar geschmolzen [D.R.P. 212205, Cl. 09, II, 485].

4-Acetamino-phenyl-arsinoxyd tritt in zwei Formen auf:

Form a, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O.NH.C}_6\text{H}_4.\text{AsO}$, undentlich kristallinisch; schwer löslich, Sm. 285–290; entsteht durch Reduktion der Acetamino-phenylarsinsäure mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure.

Form b, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O.NH.C}_6\text{H}_4.\text{AsO}.\text{H}_2\text{O}$, wird durch Acetylieren des p-Amino-

phenylarsinoxyde erhalten. Es bildet schöne, kornförmige Kristalle, ist in Lösungsmitteln leichter löslich als die Form a, schmilzt größtenteils um 100° unter Aufschäumen und zum zweiten Male bei 271° [Berthelm, B. 44, 1073—75].

Eine Reihe am Stickstoffalkylierter Aminoarylarsoxyde sind durch direkte Synthese erhalten worden. Tertiäre Arsine reagieren schon bei Wasserbadtemperatur leicht mit Arsenchlorid nach der Gleichung:



Zur Isolierung gießt man in überschüssige Natronlauge, trennt von Nebenprodukten und unverändertem Amin, übersättigt mit Salzsäure²⁾ und fällt, nötigenfalls nach vorübergehendem Filtrieren, durch Zusatz von Soda oder Ammoniak das Arsoxyd.

Alkylierte Amino-aryl-arsinoxyde.

Tabelle 7.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Methylamino-phenylarsoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$	66°	Mrooskowski, Diss., Bostock 1910, S. 78
4-Dimethylamino-phenylarsoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$	75°	Michaelis, Rabiner- son, A. 270, 141
4-Dimethylamino-phenylarsoxyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$	88°	Ebenda, S. 143
4-Dimethylamino-2-bromphenylarsoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})\text{AsO}$	92°	Mrooskowski, Diss., S. 83
4-Dimethylamino-2-methylphenylarsoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}$	80°	Ebenda, S. 47
4-Dimethylamino-2-methylphenylarsinoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}$	58°	M., A. 289, 212, Mroos- kowski, Diss., S. 55
4-Dimethylamino-2,5-dimethylphenyl- arsinoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{AsO}$	94°	Mrooskowski, Diss., S. 49
2-Dimethylamino-naphthylarsinoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{AsO}$	123°	Ebenda, S. 67
4-Dimethylamino-naphthylarsinoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{AsO}$	123°	Ebenda, S. 68
4-Dimethylamino-3-methoxyphenyl- arsinoxyd $(\text{OH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)\text{AsO}$	60°	Ebenda, S. 71

²⁾ Zweckmäßiger fällt man danach, daß man der alkalischen Flüssigkeit die dem angewandten NaOH äquivalente Menge Chlorsäure zusetzt (Ann. d. Verf.).

4-Oxyphenyl-arsinoxyd, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$. Zur Darstellung reduziert man die p-Oxyphenylarsinsäure mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure, sättigt mit Kochsalz, schüttelt das Produkt mit Äther aus, entsäuert den letzteren mit Alkalikarbonat und verdunstet. Weiße kristallinische Masse, verändert sich nicht bis 240° ; gibt bei weiterer Reduktion, z. B. mit Natriumhydrosulfit, Arsenophenol [D.R.P. 218594, O. 99, II, 1097—98]. Die trypanocide Wirkung erreicht in dieser Substanz ihren Höhepunkt: noch eine Lösung von 1:100000000 tötet Trypanosomen in einer Stunde ab [Ehrlich, B. 42, 28].

8,8-Dichlor-4-oxy-phenylarsinoxyd, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{AsO}$, entsteht durch Reduktion der Dichlor-oxyphenylarsinsäure; in Wasser wenig, in Alkohol, Natronlauge oder Soda leicht lösliche, kleine Prismen [D.R.P. 251104, O. 12, II, 1414].

4-Methoxyphenyl-arsinoxyd, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$, farblose, kristallinische Masse, entsteht aus dem entsprechenden Chlorarsin mit Soda oder Natrium [Michaelis, Weitz, B. 30, 51], analog aus 4-Aethoxyphenyldichlorarsin das

4-Aethoxyphenyl-arsinoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$, Sm. 105° [M., A. 329, 300].

Phenylthioglykolsäure-p-arsinoxyd, $\text{OOH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$, wurde aus der entsprechenden Arsinsäure durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Methylalkohol-Berung erhalten [D.R.P. 216370, O. 99, II, 2105].

8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{AsO}$. Diese Substanz ist wichtig, weil sie aus dem salzsauren Diaminodioxy-arsenobenzol (s. d.), dem Heilmittel Salvarsan des Handels, durch Oxydation an der Luft, z. B. bei unvorsichtiger Aufbewahrung oder Handhabung, entstehen kann; dadurch wird dann die Toxizität des Salvarsans erhöht, da das Arsinoxyd ca. 20mal giftiger ist als die Arseno-verbindung [vgl. Ehrlich, Berthelm, B. 45, 764]. Zur Darstellung des Körpers reduziert man die 8-Amino-4-oxyphenylarsinsäure mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure, neutralisiert mit Ammoniak und sättigt mit Kochsalz. Das Produkt enthält wechselnde Mengen anorganischer Salze, lässt sich aber in das reine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche salzsaure Amino-oxy-phenylarsinoxyd überführen, von dem die beiden Formen:



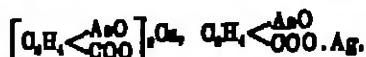
und



beobachtet worden sind. Mit Reduktionsmitteln entsteht daraus Diaminodioxy-arsenobenzol bzw. dessen Chlorhydrat (Salvarsan) [Ehrlich, Berthelm, B. 45, 759; D.R.P. 235891, O. 11, II, 172]. Ueber biologische Versuche mit diesem Arsinoxyd vgl. Ehrlich, Hata, Chemo-therapie der Syphilosen, S. 42, 67, 81. Isomer ist das

4-Amino-8-oxy-phenylarsinoxyd; es ist durch Reduktion der 4-Amino-8-oxy-phenylarsinsäure erhalten worden [Benda, B. 44, 2532].

4-Carboxyphenyl-arsinige Säure benzarsinige Säure $\text{OOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{OH})_2$, entsteht aus dem Benzarsinjodür, $\text{OOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{AsJ}_2$, durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure. Feins, farblose Nadeln, gibt mit Salzsäure, im Gegenstand an anderen Arsinoxyden, selbst in der Hitze kein Chlorarsin. Das Calcium bzw. Silber Salz besitzt annähernd die Konstitution

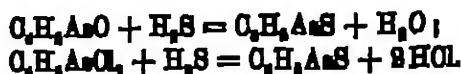


Die freie benzarsinige Säure verliert erst bei $145-160^\circ$ ein Mol. Wasser und geht in 4-Benzarsinoxyd, $\text{OOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}$, über [La Coste, A. 208, 14].

4. Primäre Arsinmonosulfide.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

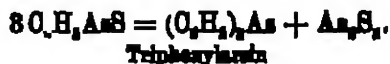
Diese Körper werden durch Behandeln der Arsinoxyde oder der Chlorarsine mit Schwefelwasserstoff, meist in alkoholischer Lösung, erhalten:



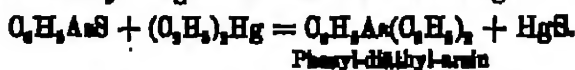
Phenylarsinsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsS}$, entsteht außer auf die angegebene Weise auch beim Erhitzen von Aresnobenzol mit 2 Atomen Schwefel:



[Michaelis, Schulte, B. 15, 1953]. Aus Benzol umkristallisiert, bildet es feine, weiße Nadeln vom Sm. 152° ; bei höherem Erhitzen im Kohlenstoffstrom zersetzt es sich, analog dem Phenylarsinoxyd, nach der Gleichung:



Mit Quecksilberdiäthyl reagiert es nach der Gleichung:

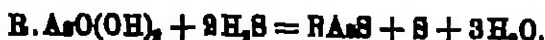


Salzsäure greift das Sulfid nicht an, Salpetersäure oxydiert zu Phenylarsinsäure. In heißer Natronlauge ist Phenylarsinsulfid löslich, in Ammoniak, Ammoniumsulfhydrat und -sulfid löst es sich wenig, leicht dagegen in Ammoniumsulfid: hierbei entsteht die höhere Schwefelungsstufe [Schulte, B. 15, 1956].

Die Homologen des Phenylarsinsulfids sind sämtlich aus dem entsprechenden Arsinoxyden oder Chlorarsinen und Schwefelwasserstoff erhalten worden. — 4-Methylphenyl-arsinsulfid, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}$, weiße, glänzende Kristalle, Sm. 146° [M., A. 230, 205]. — 2,4-Dimethylphenyl-arsinsulfid, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{AsS}$, Sm. 106° [M., A. 230, 232]. — 2,5-Dimethylphenyl-arsinsulfid, Sm. 158° [M., A. 230, 232]. — Tertiär-Butylphenyl-arsinsulfid, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}$, Sm. 202° [M., A. 230, 242]. — Biphenyl-arsinsulfid, 4-Phenylbiphenyl-arsinsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}$, Sm. 180° [Lettermann, Diss. S. 22, Rostock 1911].

b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest.

Die substituierten Arylarsinsulfide entstehen zum Teil nach der gleichen Reaktion wie diejenigen mit Kohlenwasserstoffrest, also aus den Arsinoxyden (Ochlorarsinen) mit Schwefelwasserstoff. Manche sind auch aus den entsprechenden Arsinsäuren durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten worden; letzterer wirkt hierbei gleichzeitig reduzierend:



Diese „reduzierende Schwefelung“ findet ganz besonders in mineral-saurer Lösung statt; das Produkt ist durch geeignete weitere Reinigung (Umfällung, Kristallisation, Extraktion) von mitangefallenem Schwefel zu befreien.

8-Nitro-4-methylphenyl-arsinsulfid, $NO_2.C_6H_4(OH_2)AsS$. Zur Darstellung leitet man bei 70° Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung der Nitrotolylarsinsäure, läßt darauf 12 Stunden stehen und wiederholt das Verfahren mehrfach. Beim Behandeln des Rohniederschlags mit Ammoniak bleibt mitangefallener Schwefel ungelöst; aus dem Filtrat fällt Salzsäure das Sulfid in gelben Flocken, die aus Benzol-Alkohol umkristallisiert werden können. Der Körper bildet dann gelbe Nadeln, die bei 141—142° schmelzen, bei höherer Temperatur verpuffen; in Alkalien sind sie löslich und werden durch Säuren daraus wieder abgeschieden [Michaelis, A. 320, 817].

8-Aminophenyl-arsinsulfid, $NH_2.C_6H_4AsS$. Die ammoniakalische Lösung der 8-Nitrophenylarsinsäure wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf 12 Stunden erwärmt, das verdunstete Ammoniak durch frisches ersetzt und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt. Hierauf dampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure aus; in Lösung geht Aminophenyl-arsinsulfid, das durch Fällen mit Ammoniak als weißes Pulver vom Smp. 188° erhalten wird. Versetzt man die verdünnt-salzsäure Lösung mit starker Salzsäure, so fällt ein in der starken Säure schwerlösliches Chlorhydrat aus; versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein Niederschlag des in Wasser unlöslichen Sulfats. Beim Kochen mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt [Michaelis, Loesner, B. 27, 271]. Es muß hervorgehoben werden, daß die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrophenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung auch in anderer Weise verlaufen kann. So erhielt Berthelm unter diesen Bedingungen zwar auch Reduktion der Nitrogruppe; dagegen war der Arsinsäurerest in eine höhere Schwefelungsstufe (mit fünfwertigem Arsen) übergeführt worden [B. 41, 1656, Anm. 3].

4-Aminophenyl-arsinsulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}$, wurde sowohl durch Behandeln des 4-Aminophenyl-arsinoxyds in methylalkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, als auch durch „reduzierende Schwefelung“ der 4-Aminophenyl-arsinsäure in wässrig saurem Lösung erhalten; im letzteren Falle ist es durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel zu befreien. Gelblichweißes Pulver, sintert von ca. 165° an und schmilzt gegen 180° [D.R.P. 205 017, O.Og, I, 807].

Sämtlich aus den Arsinoxyden durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff sind dargestellt worden die folgenden

Dialkylamino-aryl-arsinsulfide.

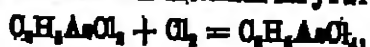
Tabelle 8.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylamino-phenylarsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₆ H ₄ · AsS	187°	Michaelis, Rabinerson, A. 270, 148
4-Diäthylamino-phenylarsinsulfid (C ₂ H ₅) ₂ N · C ₆ H ₄ · AsS	185°	Wanda, S. 147
4-Dimethylamino-3-bromphenylarsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₆ H ₃ (Br) · AsS	196°	Mroczkowski, Dim., Rostock 1910, S. 42
4-Dimethylamino-3-methylphenylarsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₆ H ₃ (CH ₃) · AsS	163°	Wanda, S. 54
4-Dimethylamino-3-methylphenylarsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₆ H ₃ (CH ₃) · AsS	65–67°	M., A. 220, 222, Mrocz- kowski, Dim., S. 58
4-Diäthylamino-3,5-dimethylphenyl- arsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ · AsS	163°	Mroczkowski, Dim., S. 58
4-Dimethylamino-naphthylarsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₁₀ H ₇ · AsS	148°	Wanda, S. 65
4-Dimethylamino-3-methoxyphenyl- arsinsulfid (CH_3) ₂ N · C ₆ H ₃ (O · CH ₃) · AsS	90°	Wanda, S. 77

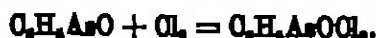
Ueber am Arsen geschwefelte Derivate der 3-Amino-4-oxypenylarsinsäure vgl. D.R.P. 258 757, Rep. Chem. 1912, 651.

B. Primäre Arsintetrachloride und -oxychloride (-bromide).

Chlor lagert sich sowohl an die Chlorarsine, als auch an die Arsinoxyde an. Im ersteren Fall entstehen Arylarsintetrachloride:



im letzteren Arylarsinoxychloride



Mit Wasser gehen die Tetrachloride über die Oxychloride in die Arylarsinsäuren über:



Phenylarsintetrachlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_4$. Zur Darstellung sättigt man Phenylchlorarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_3$, mit Chlor und entfernt den Ueberschuß durch Einleiten von Kohlensäure. Die Masse erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° sofort zu breiigen, gelben Nadeln vom Sm. 48°. Rauscht an der Luft und zerfällt sich mit Wasser unter Erhitzen und Wärmeentwicklung. Beim Erhitzen im offenen Gefäß dissoziiert das Tetrachlorid in Chlorarsin und Chlor; im Rohr bei 150° zerfällt es glatt nach der Gleichung:



Ein entsprechendes Chlorbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2\text{Br}_2$, konnte nicht erhalten werden. Indem das Chlorarsin mit 1 Mol. Br nicht reagierte, mit mehr Brom aber unter Abspaltung des Arsarsens in p-Dibrombenzol überging [La Coste, Michaelis, A. 201, 198—200].

Phenylarsinoxychlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsOCl}_2$, bildet sich durch Einwirkung der berechneten Menge Wasser auf das Tetrachlorid; zur Gewinnung eines reinen Produktes ist es jedoch vorteilhafter, Chlor an Phenylarsinoxyd anzulagern. Man erhält das Oxychlorid dann als eine weiße, kristallinische Substanz, die gegen 100° schmilzt, an der Luft schwach rauscht und mit Wasser in Phenylarsinsäure übergeht. Im Rohr bei 120° findet folgende Zersetzung statt:



[La Coste, M., A. 201, 202].

Nur das Phenylarsinoxychlorid entsteht, wenn man Chlor auf die Ester der phenylarsinigen Säure einwirken läßt:



so der Dimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{OOH}_2)_2\text{Cl}_2$, Sm. 90°, farbloses Kristallmasse, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, und der Diäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, würfelförmige Kristalle vom Sm. 95° [M., A. 200, 287].

Phenylarsinoxybromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsOBr}_2$, läßt sich nicht ganz rein erhalten da bei der Einwirkung von Brom auf Phenylarsinoxyd stets auch Brombenzol entsteht nach der Gleichung:



[La Coste, M., A. 201, 202].

Nach völlig analogen Reaktionen wie diese Phenylkörper gewinnt man

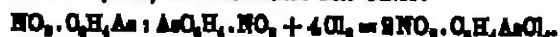
Die homologen Aristetra- und -oxyhalogenide.

Tabelle 2.

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
2-Methylphenyl-aristetrachlorid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AsCl}_4$	Siraptes Flüchtigkeit	La Coste, M., A. 201, 242
2-Methylphenyl-aristenoxychlorid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AsOCl}_2$	—	Honda, S. 263

Name und Formel	Sm.	Literaturangaben
3-Methylphenyl-arsintetrachlorid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AsCl}_4$	88°	Michaelis, A. 220, 217
4-Methylphenyl-arsintetrachlorid	Bei gewöhnl. Temp. halbfestig, bei geringer Abkühlung völlig erstarrend	La Coste, M., A. 221, 249
4-Methylphenyl-arsinoychlorid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AsOCl}_2$	ca. 69°	Ebenda, S. 253
4-Methylphenyl-arsinoybromid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{AsOBr}_2$	—	Ebenda, S. 254
2,4-Dimethylphenyl-arsintetrachlorid $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{AsCl}_4$	—	M., A. 222, 231
2,4-Dimethylphenyl-arsinoychlorid $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{AsOCl}_2$	140°	M., A. 222, 232
2,6-Dimethylphenyl-arsinoychlorid $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{AsOCl}_2$	178°	Ebenda, S. 237
Biphenyl-p-arsintetrachlorid, 4-Phenylbenzol-arsintetrachlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_4$	—	Lettermann, Diss., S. 23, Rostock 1911

3-Nitrophenyl-arsintetrachlorid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_4$. Man behandelt Dinitroarsenobenzol (s. d.) in Chloroform mit Chlor:



Beim Verdunsten hinterbleibt das Tetrachlorid in langen Nadeln, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anziehen und in Nitrophenylarsensäure übergehen [M., Loesner, B. 27, 229].

4-Aminophenyl-arsintetrajodid-Jodhydrat, $\text{HJ} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsJ}_4(\text{H})$, soll durch Erwärmen von 4-Aminophenylarsensäure mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7), Trocknen der ausgeschiedenen, kristallinischen Masse über Kali und Umkristallisieren aus Essig erhalten werden. Orangefarbene Kristalle vom Sm. 140° [Patta, Gazzetta C. 11, II, 1123; C. 12, I, 1048].

8. Die primären Arsinäuren.

Die primären Arylarasinäuren sind wohlcharakterisierte, schön kristallisierende Substanzen. Die Festigkeit, mit der der Arsinäurerest am Benzolkern haftet, variiert zwar nach der Art der anderen Substituenten, ist aber stets relativ bedeutend; es konnten daher die Arylarasinäuren, insbesondere durch Ehrlich und seine Mitarbeiter, mannigfaltigen synthetischen Reaktionen unterworfen werden, ohne daß die

Arsingruppe in erheblichem Maße abgespalten oder verändert wurde. Die wichtigste Veränderung bewirken Reduktionsmittel; je nach den Bedingungen erfolgt Reduktion zu den Arsinoxyd- oder den Arseno-Verbindungen; mit naszierendem Wasserstoff können Arsine gebildet werden. Ganz allgemein wirkt auch Schwefelwasserstoff auf die Arsinsäuregruppe ein, wobei Arsinsulfide der höheren oder niederen Sulfierungsstufe entstehen.

Den Basen gegenüber zeigen die Arsinsäuren ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten, insofern als die Alkalisalze in Wasser löslich, die Salze mit Schwermetallen nicht löslich sind. Fast alle Arsinsäuren geben mit Magnesiummischung in der Kälte keinen Niederschlag; dagegen erfolgt in der Hitze die Fällung eines (ammoniakfreien) Magnesiumsalzes; ganz analog ist in den meisten Fällen das Verhalten gegen ammoniakalische Calciumchloridlösung. Diese Reaktionen können zur Erkennung von Arsinsäuren sowie zu ihrer Abscheidung und eventuellen Trennung von Arsensäure benutzt werden.

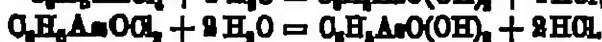
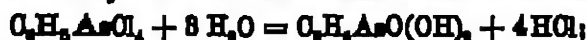
Eine direkte Synthese von Arsinsäuren, die sehr allgemeiner Anwendung fähig ist, besteht in der Einwirkung von arseniger Säure bzw. deren Salzen auf Diazoverbindungen; es wird dabei die Diazogruppe durch den Arsinsäurerest mehr oder minder glatt ersetzt:



[Bart, D.R.P. 250 264, O. 18, II, 882¹⁾].

a) Primäre Arsinsäuren mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese sind im allgemeinen durch Zersetzung der Arylarsintetrachloride oder -oxychloride mit Wasser erhalten worden:



Die Isolierung der Tetra- bzw. Oxychloride kann umgangen werden, indem man ihre Bildung und Zersetzung in einer einzigen Reaktion vornimmt; zu diesem Ende behandelt man die Chlorarsine bei Gegenwart von Wasser mit Chlor:



Dieser letztere Vorgang kann auch als eine Oxydation aufgefaßt werden, und tatsächlich läßt sich das Chlor durch andere Oxydationsmittel ersetzen, z. B. durch Wasserstoffperoxyd:

¹⁾ In dem Bart'schen D.R.P. 254 098 [Rep. Chem. 1912, 681] ist die Einwirkung von Magnesiumarsenit auf mit Magnesiumcarbonat neutralisierte Diazoverbindungen bei Gegenwart von Katalysatoren beschrieben. Der Reaktionsverlauf soll dabei ein anderer sein, doch wird über die Natur der entstehenden organischen Arsenverbindungen nichts Näheres mitgeteilt.

Berthelm, Handbuch der organischen Arsenverbindungen.

Die hierher gehörigen Arsinsäuren verlieren in der Wärme 1 Mol. Wasser und gehen in ihre Anhydride über, die dem Nitrobenzol (bzw. dessen Homologen) analog zusammengesetzt sind:



Phenylarsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$. Zur Darstellung zerlegt man das Tetrachlorid oder Oxychlorid mit Wasser [La Coste, Michaelis, A. 201, 208]. Einfacher ist es, das Phenylchlorarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsOCl}_2$, mit Wasser zu übergießen und Chlor einzuleiten, bis die Oeltropfen verschwunden sind; aus der Lösung gewinnt man die Säure durch Eindampfen, Umkristallisieren und Trocknen über Natronkalk [Michaelis, Loesner, B. 27, 265]. Will man größere Mengen Phenylarsinsäure bereiten, so geht man zweckmäßiger von der p-Amino-phenylarsinsäure aus, diazotiert dieselbe und ersetzt die Diazogruppe durch Wasserstoff [Berthelm, B. 41, 1855]. Phenylarsinsäure entsteht auch (als Kaliumsalz), wenn man Iodiammoniumbenzolkalium in wässriger Lösung mit Kaliumarsenit bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

Die Säure bildet lange Stäben oder kompakte Drusen, die in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich sind und sich auch in Alkohol lösen¹⁾; sie schmelzen um 158°, nicht ganz scharf bzw. nicht ganz vollständig, weil die Säure beim Erhitzen in ihr (nicht schmelzendes) Anhydrid übergeht. Phenylarsinsäure ist im übrigen recht beständig, z. B. gegen konzentrierte Salpetersäure oder Salzsäuregas [La Coste, M.]. Phosphorige Säure reduziert bei 180° zu Arsenobenzol [Michaelis, Schulte, B. 15, 1954], naszierender Wasserstoff zu Phenylarsin [Palmer, Dehn, B. 24, 3598]. Zersetzung durch schmelzendes Kali: La Coste, A. 208, 9; durch Erhitzen auf 320°: Dehn, Am. 40, 117. Phenylarsinsäure wirkt stark giftig [Schulz, B. 19, 21; Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 11, 147].

Salze der Phenylarsinsäure [La Coste, M., A. 201, 206].

Die stark saure, wässrige Lösung der Phenylarsinsäure wird durch ein Mol. Kali neutralisiert. Das Kaliumsalz ist jedoch nicht kristallinisch zu erhalten; das Ammonsalz ist sehr unbeständig. — Saures Bariumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H})_2\text{Ba}$. Man löst die Säure in Barytwasser, fällt den Ueberschuß mit CO_2 aus und konzentriert das Filtrat; oder man erhitzt die konzentrierte Lösung der Säure mit Baryumchlorid und Ammoniak. Strahlig gruppierte, kurze Nadeln, leicht löslich in kaltem, weniger in heißem Wasser. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H})_2\text{Ca}$: die konzentrierte, Calciumchlorid enthaltende Lösung der Arsinsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Reaktion noch schwach sauer bleibt. Feine, perlmuttartig glänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$; zu Bipyramiden vereinigte Nadeln, resublimiert durch Uebersättigen einer kalten, verdünnten Mischung aus Calciumchlorid und Arsinsäure mit Ammoniak. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{Mg}$ entsteht aus der Säure durch Erhitzen

¹⁾ Ueber die Löslichkeit vgl. Dehn, Mc Grath, C. 68, I, 1501.

mit Magnesiumessigsäure [Dehn, Ann. 88, 187]. — Die Schwermetallsalze der Phenylarsinsäure erhält man als schwer lösliche Niederschläge durch Umsetzung der mit Alkali (Ammoniak) neutralisierten Säure mit Metallsalzen: $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{Na}$ [Berthelm, B. 41, 1836]. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{Cu}$, blaugrüner Niederschlag, bildet getrocknet ein hellgrünes Pulver. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{Pb}$, weißer, voluminöser Niederschlag. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{Ag}$, perlmuttartig glänzende Täfelchen oder weißes, mikrokristallines Pulver [Michaelis, A. 290, 283].

Wasser der Phenylarsinsäure entstehen durch Erhitzen von phenylarsinsäurem Silber in Äther mit der berechneten Menge Jodalkyl am Rückflußkühler. Sie zerfallen schon durch Wasser leicht in Säure und Alkohol [M., A. 290, 294]. — Dimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 168° unter 95 mm Druck. — Diäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$, Sd. 168 bis 170° unter 15 mm Druck.

Phenylarsinsäure-anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2$. Bildung aus der Säure durch längeres Trocknen bei 140° . Weißes, amorphes Pulver, zerfällt sich, ohne zu schmelzen, nicht an der Luft kein Wasser an, löst sich jedoch in Wasser zu Phenylarsinsäure [La Coste, M., A. 291, 295].

2-Methylphenylarsinsäure, o-Tolylarsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_2\text{H}$, entsteht aus dem Tetra- oder Oxychlorid durch Zersetzung mit Wasser. Feine verfilzte oder zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 123° zu erweichen beginnen, bei 150 – 160° klar geschmolzen sind [La Coste, M., A. 291, 295]. Salze (ebenda, S. 297–298): $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_2\text{H}\cdot\text{Ba}$, kristallinische Krusten. — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_2\text{Ca}$, kristallinischer Niederschlag. — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_2\text{Ag}$, amorphe, weiße Fällung.

2-Methylphenylarsinsäure-anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_2$. Bei 105 – 110° erleidet die o-Tolylarsinsäure keinen wesentlichen Gewichtsverlust (Unterschied von der p-Säure). Durch längeres Erhitzen auf dem Schmelzpunkt geht sie jedoch ins Anhydrid über, das als weiße, seidenglanzende, kristallinische, bei weiterem Erhitzen nicht mehr schmelzende Masse erhalten wird [La Coste, M., A. 291, 296].

3-Methylphenylarsinsäure, m-Tolylarsinsäure. Darstellung aus dem Tetra- oder Oxychlorid und Wasser. Zu Büscheln gruppierte Nadeln, die bei 150° schmelzen. Die Substanz zerfällt auch beim Erhitzen mit Wasser, bevor sie sich löst [M., A. 290, 298].

$\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}(\text{NH}_4)$, kristallinische Krusten. — $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{Ca}$, Hüttchen. — $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{Ag}$, weißer Niederschlag. — $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{Cu}$, hellblaue Fällung. — Das Phenylhydrazinsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}\cdot\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, scheidet sich bei Zusatz von Phenylhydrazin zur wässrigen Lösung der Säure aus und kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Hüttchen.

3-Methylphenylarsinsäureanhydrid entsteht aus der Säure in reinem Zustand erst bei 280 – 300° [M., A. 296, 298].

4-Methylphenylarsinsäure, p-Tolylarsinsäure, wird durch Zerlegung des Tetra- oder Oxychlorids mit Wasser erhalten [La Coste, M., A. 291, 298]. Zweckmäßiger schmilzt man p-Tolylchlorarsäure unter Wasser und läßt so lange Chlor ein, bis das Öl verschwunden ist; auch durch Wasserdampfpassierung oder Salpetersäure läßt sich das Chlorarsin zur Arsinsäure oxydieren [M., A. 296, 298].) Diese kristallisiert aus Wasser in langen, dünnen Nadeln, die beim Erhitzen weder erweichen noch schmelzen; gegen 500° beginnt die Zersetzung. Bei 98° werden die Nadeln matt und gehen nach kurzem Erhitzen auf 105 – 110° völlig in das Anhydrid über (vgl. das differente Verhalten der beiden isomeren Säuren). — $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{HK}$: nicht

*) Darstellung der p-Tolylarsinsäure aus dissociierten p-Tolylidin und Natriumarsenit D.R.P. 280284, Cl. 12, II, 882.

kristallinisch, weißlich. — $[C_6H_4AsO_2H]_2Ba$: feine Nadeln. — $[C_6H_4AsO_2H]_2Ca$: perlmuttartig glänzende Blättchen. — $C_6H_4AsO_2Ca$: blaugrüner Niederschlag. — $C_6H_4AsO_2Pb$: weiße Fällung. — $C_6H_4AsO_2Ag$: weißer Niederschlag, der beim Kochen mit verdünntem Alkohol kristallinisch wird [La Coste, Michaelis, A. 201, 268–261].

Benzylarsinsäure; $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsO_2H$, schließt sich den Arsinsäuren der Fettsreihe (s. d.) an und wird dementsprechend nach der „Meyer'schen Reaktion“ erhalten:



Die Säure bildet lange, glänzende Nadeln vom Sm. 167° . Sie unterscheidet sich von den anderen Arsinsäuren durch größere Zersetzlichkeit; so entsteht bei Mirkwirkung vom konzentrierter Salzsäure Benzylchlorid und arsenige Säure [Dehn, Mo Grahn, C. 66, I, 1601].

Weitere homologe Arylarzinsäuren.

Tabelle 10.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweg	Literaturangaben
2,4-Dimethylphenyl- [m-Xylol]-arsinsäure $C_6H_3(CH_3)_2AsO_2H$	210°	Aus dem Tetrachlorid mit Wasser; aus dem Chlorarsin durch Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig. Durch Oxydation des Chlorarsins oder Arsinoxyds an feuchter Luft	M., A. 320, 333
2,6-Dimethylphenyl- [p-Xylol]-arsinsäure $C_6H_3(CH_3)_2AsO_2H$	225°	Das Chlorarsin wird bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Chlor behandelt	Ebenda, S. 333
2,4,6-Trimethylphenyl- [Pseudocumol]-arsinsäure $C_6H_2(CH_3)_3AsO_2H$	234°	Das Chlorarsin wird mit Wasser und Chlor behandelt	Ebenda, S. 340
4-Isopropylphenyl- [p-Cumyl]-arsinsäure $C_6H_4(C_3H_7)AsO_2H$	152°	Analog	Ebenda, S. 340
Tert. Butylphenyl- arsinsäure $C_6H_4(C_4H_9)AsO_2H$	193°	Das Chlorarsin wird in Eisessiglösung mit H_2O_2 oxydiert	Ebenda, S. 342
1-Naphthyl(a-Naphthyl)- arsinsäure $C_{10}H_7AsO_2H$	197°	Aus dem Tetrachlorid und Wasser	Kelbe, B. 11, 1808
2-Naphthyl(β-Naphthyl)- arsinsäure $C_{10}H_7AsO_2H$	155°	Analog	M., A. 320, 344
Biphenyl-p-arsinsäure, 4-Phenylphenol-arsinsäure $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2H$	275°	Das (rohe) Chlorarsin wird in Eisessig mit H_2O_2 oxydiert	Lettermann, Diss., S. 50, Rostock 1911

Benzol-1,4-diarsinsäure, p-Phenylen-diarsinsäure, $C_6H_4(AsO_2H)_2$. Wie aus diazotierten Arylaminen durch Einwirkung von arseniger Säure Arylarsinsäuren entstehen, so bilden sich aus diazotierten Aminoarylarsinsäuren mit arseniger Säure Aryldiarsinsäuren. Dementsprechend wird die Benzol-p-diarsinsäure durch Diazotieren von 4-Aminophenylarsinsäure und Behandeln mit Natriumarsenit (unter Zusatz von Natriumlange) erhalten. Kristalle, in kaltem Wasser wenig löslich [D.R.P. 250264, O. 12, II, 882].

b) Primäre Arsinsäuren mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest.

Die Gruppe der substituierten primären Arylarsinverbindungen, die bis etwa zum Jahre 1906 nur wenige Vertreter zählte, hat sich seitdem außerordentlich erweitert. Den Anstoß dazu gab die systematische, chemotherapeutische Bearbeitung des Arsengebietes durch Ehrlich, der zum Zwecke der biologischen Erprobung von seinen Mitarbeitern immer neue Verbindungen herstellen ließ. Ermöglicht wurden die zahlreichen Synthesen aber erst, nachdem Ehrlich und Berthelm in den beim Erhitzen primärer Amine mit Arsensäure entstehenden Substanzen die reaktionsfähigen Amino-aryl-arsinsäuren (a. d.) erkannt hatten. Von hier aus führte der Weg zu zahlreichen substituierten Arsinsäuren. Aber Ehrlich erkannte im Verlaufe seiner Untersuchungen, daß die Verbindungen mit dreiwertigem Arsen im Halbvorgang denjenigen mit fünfwertigem bei weitem überlegen sind. Daraufhin wurden dann die erhaltenen neuen Arsinsäuren, zum großen Teil mit Hilfe neugeschaffener Methoden, in die entsprechenden substituierten Arsine, Chlorarsine, Arsinoxyde, geschwefelte Produkte, und namentlich in die Arsenoverbindungen übergeführt, welche letztere zu ganz besonderer biologisch-therapeutischer Bedeutung gelangten. Der Hauptwert der substituierten Arsinsäuren liegt also darin, daß sie das Ausgangsmaterial darstellen für die Synthese anderer, therapeutisch wirksamer Substanzen. Doch haben auch gewisse Arsinsäuren als solche, bzw. in Form ihrer Salze, Eingang in die Medizin gefunden.

a) Halogenierte Arylarsinsäuren.

4-Chlorphenylarsinsäure, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2H$. p-Aminophenylarsinsäure wird in saurer Lösung diazotiert und die Diazogruppe nach Gattermann mittels Kupferpulver durch Chlor ersetzt. Man isoliert das Produkt als Kupfersalz (blaugrüner, wasserunlöslicher Niederschlag). Durch Umkochen desselben mit Baryt, Ausfällung des überschüssigen Bariumhydroxyds mit Kohlensäure, Filtrieren und Konzentrieren erhält man das in weißen Blättchen kristallisierende saure Bariumsalz,

$[\text{Cl} \cdot \text{O}_2\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}]_2\text{Ba}$ [Berthelm, B. 41, 1856 und D.R.P. 205449, O. 09, I, 600].

4-Bromphenylarsinsäure, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$. Darstellung durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotiertes p-Bromanilin. Weiße Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Methyl- und Äthylalkohol [D.R.P. 250264, O. 12, II, 888].

4-Jodphenylarsinsäure, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$, entsteht durch Diazotieren der p-Aminophenylarsinsäure und Erwärmen der Diazogruppe durch J mittels Jodwasserstoffs; nebenbei entsteht infolge der reduzierenden Wirkung des Jodwasserstoffs 4-Jodphenyl-dijodarsin, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsJ}_2$. Die Säure bildet feine, rötlichweiße Nadeln, die sich in Alkalien sowie in heißem Alkohol leicht lösen [Mameli, Patta, O. 09, I, 1901; 09, II, 1856]. Ueber Toxizität und pharmakologische Wirkung der Säure sowie ihres Natrium-, Quecksilber- und Silbersalzes vgl. Uhlenhut, Manteufel, O. 09, I, 782; Blumenthal, Jacoby, O. 09, I, 1177; Blumenthal, O. 10, II, 1818; Mameli, Patta, O. 11, II, 638.

4-Chlor-3-methylphenyl-arsinsäure, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}_2\text{H}_2$, Nadeln vom Sm. 160°, wird aus 4-Amino-3-methylphenyl-arsinsäure durch Behandeln der Diazoverbindung mit Kupferchlorid erhalten [D.R.P. 245596, O. 12, I, 1593].

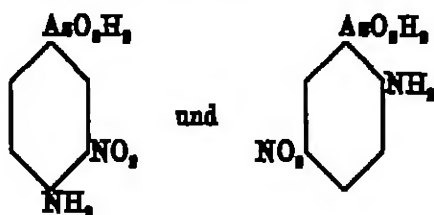
?Chlor-3,4-dimethylphenylarsinsäure, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}_2$. Behandelt man Dimethylphenylchlorarsin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_2$, bei Gegenwart von Wasser mit Chlor, so findet gleichzeitig Oxydation zur Arsensäure und Chlorierung statt; beim Erhitzen kristallisiert die gechlorte Säure in feinen Nadeln vom Sm. 160°. Der Vorgang ist bemerkenswert, weil Phenyl- oder Tolyarsinsäure unter gleichen Umständen nicht chloriert werden [Michaelis, A. 290, 284].

??Dichlor-3,4-dimethylphenyl-arsinsäure, $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}_2$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Benzimidazolung von Dimethylphenylchlorarsin. Schmilzt bei 123° [M., A. 290, 284].

f) Nitro- und Nitro-halogen-substituierte Arylarsinsäuren.

2-Nitrophenylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$. Darstellung durch Erhitzen von o-Nitrosodiamobenzonatrium mit Natriumarsenit in wäßriger Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Man säuert an, dampft ein und extrahiert das Produkt mit Alkohol. Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Bei höherer Temperatur verpufft die Säure, ohne vorher zu schmelzen [D.R.P. 250264, O. 12, II, 888].

8-Nitrophenylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$, wurde von Michaelis durch Kochen von Phenylarsinsäure mit 100%iger Salpetersäure und Eingießen in Wasser [Michaelis, Loesner, B. 27, 265], sowie durch Nitrieren der Phenylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure [A. 290, 284] erhalten. Die Stellung der Nitrogruppe zum Arsinsäurerest bestimmten später Berthelm und Benda, indem sie aus der ihrer Konstitution nach festgelegten Nitro-amino-phenylarsinsäuren



durch Diazotierung und Ersetzen der Diazogruppe gegen Wasserstoff *meta*-Nitrophenylarsinsäure darstellen und diese mit der Michaelis'schen Säure identifizierten [B. 44, 8997].

Die Säure bildet dünne Blättchen des rhombischen Systems, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig lösen und sich oberhalb 280° zersetzen. Die Alkalisalze lassen sich nicht kristallinert erhalten.

Das Calciumsalz, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, feine glänzende Blättchen, entsteht durch Kochen der Säure in wässriger Lösung mit Calciumcarbonat. — Saures Bariumsalz, $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}]_2\text{Ba}$, kristallinische Krusten, durch Lösen der Säure in Barytwasser, Entfernung des Bariumüberschusses mit Kohlensäure und Konzentrieren des Filtrats. — $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, kristallinischer Niederschlag, entsteht durch Erhitzen der Säure mit Kupferessig in wässriger Lösung. — $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Ag}$, weißes, amorphes Pulver, wird aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt [B. 27, 297—298].

Eine isomere Nitrophenylarsinsäure soll nach Michaelis [A. 280, 294] in geringer Menge neben der Metasäure entstehen, wenn Phenylarsinsäure (1 Teil) mit konzentrierter Salpetersäure (5 Teile) und konzentrierter Schwefelsäure (10 Teile) im Rohr auf $155\text{--}165^\circ$ während 8 Stunden erhitzt wird. Diese Nitrosäure soll in reinem Wasser nicht löslich sein.

8-Nitro-4-chlorphenylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{AsO}_3\text{H}_2$, wird aus 4-Chlorphenylarsinsäure durch Nitrieren erhalten und bildet weiße Blättchen, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen. Beim Erwärmen mit Natriumlange wird Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht, und es entsteht die technisch wichtige 8-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (s. d.) [D.R.P. 245586, O. 12, I, 1522].

8-Nitro-4-Methylphenyl-arsinsäure, Nitrotolylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_3\text{H}_2$. Zur Darstellung nitriert man p-Tolylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure. Das Produkt bildet schöne, seidenglänzende Nadeln oder kleine Schüttelchen, die noch nicht bei 300° schmelzen [Michaelis, A. 280, 291].

Die Salze werden im allgemeinen nach den gleichen Methoden erhalten wie diejenigen der Nitrophenylarsinsäure. Beschrieben sind: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}]_2\text{Ba}$, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Co}$, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Ag}$ [M., A. 280, 293].

8-Nitro-4-chlor-3-methylphenyl-arsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{OH})\text{AsO}_3\text{H}_2$, resultiert durch Nitrieren der 4-Chlor-m-tolylarsinsäure. Gelbliche Nadeln vom Sm. 810° . Tauscht beim Er-

wärmen mit Alkalllange Chlor gegen Hydroxyl aus unter Bildung von Nitro-kresolarsinsäure [D.R.P. 245580, O. 12, I, 1522].

2-Nitro-2,4-dimethylphenyl-arsinsäure,



Man löst 2,4-Dimethylphenylarsinsäure in kalter, rauchender Salpetersäure, gießt in Wasser und verdampft auf dem Wasserbad. Weiße, kurze Nadeln, die bei 207° schmelzen, über 806° sich unter Verpuffung zersetzen [Michaelis, A. 320, 334].

2-Nitro-2,5-dimethylphenyl-arsinsäure,



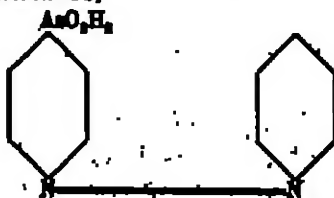
2,5-Dimethylphenylarsinsäure wird in einem starken Ueberschuß kalter, 100%iger Salpetersäure aufgelöst, darauf wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad eingedampft. Lange, gelblichweiße Nadeln vom Sm. 205° [Michaelis, A. 320, 339].

4-Nitrophenylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$. Darstellung durch Einwirkung von arseniger Säure oder Natriumarsenit auf dissoziiertes p-Nitranilin. Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkristallisiert; es ist in Alkohol leicht löslich [D.R.P. 250284, O. 12, II, 832].

γ) Nitroso-, Azo- und Azoxybenzol-arsinsäuren.

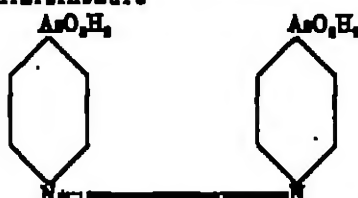
4-Nitroso-phenylarsinsäure, $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$, entsteht, wenn man eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von 4-aminophenyl-arsinoseurem Natrium mit neutraler Sulfomonopersäurelösung oxydiert. Beim Ansäuern scheidet sich die Nitrososäure in feinen, schwach gelben Nadelchen ab, die sich in heißem Wasser leicht, schwerer in kaltem mit intensiv dunkelgrüner Farbe lösen; bei 180° färben sie sich braun, später schwarz, bei noch höherer Temperatur tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Bei gelinder Reduktion entsteht 4-Amino-phenyl-arsinoxid, mit energiereicheren Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfid, 4,4'-Diamino-arsenobenzol. Der Körper zeigt alle typischen Reaktionen der Nitrosogruppe; insbesondere läßt er sich mit primären Aminen zu Asoverbindungen und mit Hydroxylamin zum Antidiazotat, $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OK}$, kuppeln, welches letzteres mit Komponenten glatt zu Asofarbstoffen zusammentritt [Karrer, B. 45, 2065; 2389, P. Ann. K. 50828, Kl. 12].

Asobenzol-p-arsinsäure,



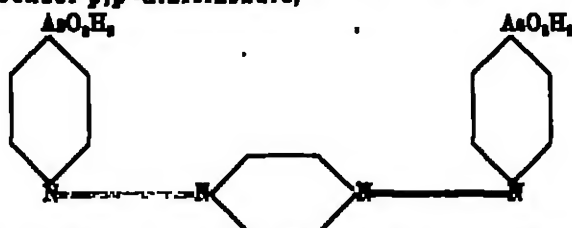
Darstellung durch Kondensation von 4-Nitrosophenylarsinsäure mit Anilin in Eisessig und Fällen mit Äther. Braunes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkalien, Alkalikarbonaten und Ammoniak, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren [Karrer, B. 44, 2905].

Asobenzol-p,p'-diarsinsäure



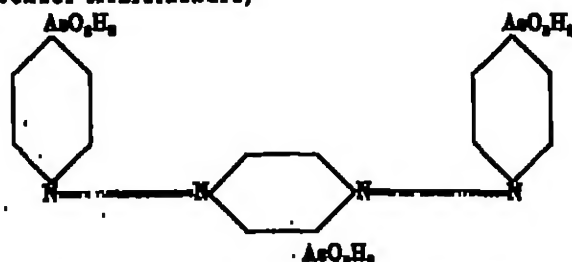
Entsteht entsprechend der vorherbeschriebenen Verbindung, wenn man 4-Nitrosophenylarsinsäure mit 4-Aminophenylarsinsäure kondensiert. Dunkelbraunes Pulver, leicht löslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnten Mineralsäuren, löslich in konzentrierten Mineralsäuren (mit purpurroter Farbe) [loc. cit.].

Diasobenzol-p,p'-diarsinsäure,



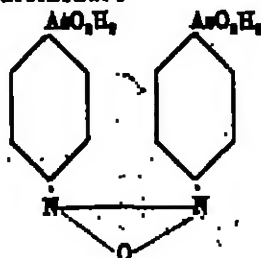
Aus 4-Nitrosophenylarsinsäure und p-Phenylendiamin. Schwarzes Pulver mit metallischem Oberflächenglanz. In Alkali mit rotbrauner, in konzentrierten Säuren mit roter Farbe löslich.

Diasobenzol-4,4'-diarsinsäure,



Aus 4-Nitroso-phenylarsinsäure und p-Phenylendiamin. Schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflächenglanz, in Alkali mit dunkelbrauner, in konzentrierten Säuren mit purpurroter Farbe löslich [loc. cit. B. 2906].

Asoxybenzol-p,p'-diarsinsäure

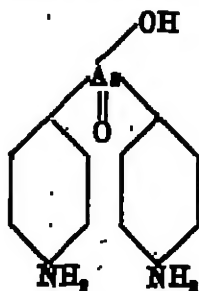


wurde von Reissnerstein erhalten durch Oxydation von 4-Aminophenylarsinsäure mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Die Säure wurde als Bariumsalz isoliert, aus welchem noch das Dinatriumsalz, ein bräunliches Pulver, dargestellt wurde [J. pr. (3) 88, 267].

8) Amino-aryl-arsinsäuren.

Die meisten Amino-arylarsinsäuren erhält man durch direkte Synthese, indem man primäre Amine mit Arsensäure versetzt. Bereits im Jahre 1868 hatte Béchamps [O. r. 56, I, 1178] beim Erhitzen von arsensaurem Anilin eine kristallisierte Substanz erhalten, die er jedoch für Orthoarsensäureanilid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$, ansprach. Den wahren Reaktionsverlauf erkannten Ehrlich und Berthelm [B. 40, 3292]; sie zeigten, daß das Béchampsche Produkt den Arsensäurerest sowie eine primäre Aminogruppe an den Benzolkern gebunden enthält, also eine Aminophenylarsinsäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2$, ist¹⁾. Den Prozeß, der zu ihrer Bildung führt, stellten sie in Parallele mit der Entstehung der Sulfanilsäure beim Erhitzen von schwefelsaurem Anilin, bezeichneten ihn daher auch als „Arsenierung“, die Reaktionsprodukte als „Arsanilsäuren“. Die Reaktion ist dann in der Folgezeit, insbesondere von Benda, eingehend untersucht worden.

Meist ist es vorteilhaft, zur Arsenierung einen Ueberschuß an Amin anzuwenden; die Reaktion vollzieht sich im allgemeinen bei 170 bis 200°. Zur Aufarbeitung der Schmelze gießt man in Wasser, macht alkalisch und entfernt unverändertes Amin. Nötigenfalls wird jetzt zunächst durch Barythydrat Arsensäure und gebildete arsenige Säure niedergeschlagen, dann durch passenden Zusatz von Salzsäure die rohe Arsanilsäure gefällt [vgl. Benda, Kahn, B. 41, 1674; Benda, B. 42, 3621]. Diese ist häufig durch eine sekundäre Arsinsäure verunreinigt, die nebenher dadurch entsteht, daß 1 Mol Orthoarsensäure mit 2 Mol Amin reagiert [vgl. Benda, B. 41, 2376 ff.]. Beispielsweise im Falle des Anilins hat dieses Nebenprodukt die Konstitution



¹⁾ Vgl. unter „4-Aminophenylarsinsäure“ und „4-aminophenylarsinsaures Natrium“.

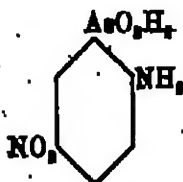
einer Diamino-diphenylarsinsäure. Zur Reinigung löst man die rohe Arsinsäure in so viel starker Natronlauge, daß die Flüssigkeit gerade schwach alkalisch auf Lackmus reagiert; aus dieser Lösung fällt Alkohol im wesentlichen nur das Natriumsalz der primären Amino-arsinsäure, während die Verunreinigungen, insbesondere die sekundären Verbindungen, in der Mutterlauge bleiben.

Bei der Arsenierung des Anilins tritt der Arsensäurerest in die *para*-Stellung zum Stickstoff. Es folgt dies aus der Tatsache, daß die gebildete Amino-phenylarsinsäure beim Erwärmen mit Jodkalium und wässriger Schwefelsäure glatt in *para*-Jodanilin übergeht [Härllich, Berthelm, B. 40, 8294; 8297]. Mit Hilfe derselben Reaktion ist festgestellt worden, daß auch im Falle der Anilinhomologen (und substituierten Aniline) der Arsensäurerest stets die *para*-Stellung zum Stickstoff einnimmt, sofern diese frei ist. Ist die *para*-Stellung besetzt, so erfolgt entweder überhaupt keine Arsenierung, oder der Arsensäurerest tritt in die *ortho*-Stellung, es werden *ortho*-Arsanilsäuren gebildet, meist allerdings mit schlechter Ausbeute [Benda, B. 42, 8619 und 44, 3294].

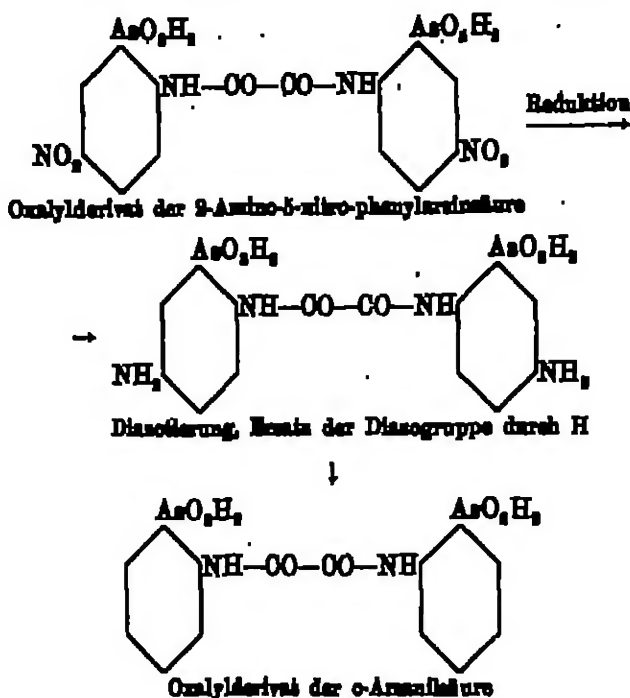
Auf die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Amino-aryl-arsinsäuren, die die Grundlage für zahlreiche Synthesen bildet, ist oben schon hingewiesen worden. Besonders hervorzuheben sei hier die Diazotierbarkeit; der Diazotierungsprozeß verläuft vielfach so glatt, daß der Nitritverbrauch zur quantitativen Bestimmung der Arsinsäure dienen kann [Benda]. Die Diazo-arylararsinsäuren zeigen einerseits die typischen Diazospaltungen, andererseits kuppeln sie mit Azofarbstoffkomponenten zu Farbstoffen, die — selbst bei Verwendung basischer Komponenten — infolge Anwesenheit des Arsensäurerestes alkalisch sind.

Ortho-Amino-aryl-arsinsäuren, *ortho*-Arsanilsäuren.

2-Aminophenyl-arsinsäure, *o*-Arsanilsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, wurde von Benda [B. 44, 3304—3308] auf kompliziertem Wege erhalten. Er ging aus von der 2-Amino-5-nitrophenyl-arsinsäure (s. d.)



Die Aminogruppe wurde durch den Oxalsäurerest geschützt, hierauf die para-ständige Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, letztere diazotiert und durch Wasserstoff ersetzt:



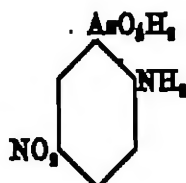
Man gelangte so also zum Oxalylderivat der o-Arsanilsäure, das dann durch Verseifung die o-Amino-phenylarsinsäure selbst lieferte. Sie bildet Nadeln vom Sm. 158° , die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich in Wasser lösen; spärlich löslich sind sie in Alkalien und in Säuren, sowie in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Eisessig, nur spurensweise in Aether. Beim Erwärmen mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure geht die Säure sehr leicht unter Abspaltung des Arsensrestes in o-Jodanilin über, woraus die Konstitution folgt. Von den beiden Isomeren unterscheidet sich die *ortho*-Verbindung außer durch ihre weit größere Löslichkeit in Wasser und den niedrigeren Schmelzpunkt auch durch ihre höhere Toxizität und durch ihre geringere Beständigkeit; so erfolgt die Umwandlung in o-Jodanilin schon bei niedrigerer Temperatur als bei der *para*-Verbindung, so tritt schon beim Erhitzen wässriger Lösungen der *ortho*-Säure, wenn dieselbe nicht völlig rein ist, Geruch nach Anilin auf. Im übrigen aber ist die o-Arsanilsäure ihren Isomeren recht ähnlich, so läßt sie sich namentlich scharf mit Nitrit titrieren. Die Diazoverbindung kuppelt mit β -Naphthol in sodaalkalischer Lösung zu einem orangen Farbstoff; betupft man diesen auf Filterpapier mit einem Tropfen $\text{NH}_4\text{-NaOH}$ -Lösung, so wird er gelber oder, bei größerer Konzentration, kaum sichtbar verändert, während die entsprechenden Farbstoffe aus *meta*-

und *para*-Säure unter gleichen Bedingungen nach schmutzigrot bis violettrot umschlagen.

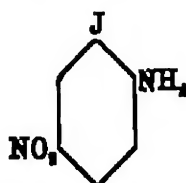
Vom Salzen der *ortho*-Reihe hat Benda [loc. cit.] das Bariumsalz erhalten durch Füllen einer auf Lackmus neutralen Lösung der Säure in Barythydrat mit Alkohol; abgesetzender kristallinischer Niederschlag. Durch Füllen einer neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat resultiert das Silbersalz als weißer, käsig-amorpher Niederschlag, der sich abtrocknend in glänzende Nadelchen verwandelt.

5-Chlor-2-aminophenyl-arsinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{AsO}_3\text{H}_2$, wurde durch Arsenierung von *p*-Chloranilin erhalten. Nadeln, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Methylalkohol. Sm. 207° , bei raschem Erhitzen [Benda, B. 42, 8622].

5-Nitro-2-aminophenylarsinsäure, *p*-Nitranilinar-sinsäure:



Diese Säure wird durch Arsenieren von *p*-Nitroanilin dargestellt [200 g Arsensäure, 700 g *p*-Nitroanilin, Temp. 210°]. Da die *para*-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, tritt der Arsensäurerest in die *ortho*-Stellung. Während aber sonst in solchen Fällen die Arsenierung schwer, d. h. mit schlechter Ausbeute, erfolgt, wird das *p*-Nitroanilin verhältnismäßig leicht arseniert. Das Produkt bildet schöne, orangegelbe, glänzende Prismen, die bei 285 – 286° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in heißem, sowie in Alkalien, Alkohol, besonders aber in Methylalkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure wird Jod-*p*-nitranilin

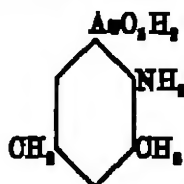


vom Sm. 105° erhalten, woraus die Konstitution folgt. Die *p*-Nitranilinar-sinsäure ist, wie oben ausgeführt, Ausgangsmaterial für die Bereitung der *o*-Arsanilsäure. Durch Reduktion läßt sie sich in *p*-Phenylen-diaminarsinsäure (s. d.), durch Erwärmen mit Alkalilauge unter Abspaltung der Aminogruppe gegen Hydroxyl in 5-Nitro-2-oxy-phenyl-arsinsäure (s. d.) überführen. Endlich liefert ihre mineralische Lösung mit Natriumnitrit glatte, leicht lösliche, kaum gefärbte Diazoverbindung [Benda, B. 44, 8292–8295; D.R.P. 243 698, O. 12, I., 762];

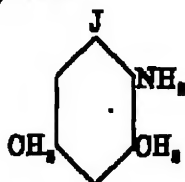
aus dieser resultiert durch Ersetz der Dianogruppe gegen Wasserstoff *m*-Nitrophenylarsinsäure.

2-Amino-5-methylphenylarsinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{AsO}_3\text{H}_2$, verfilzte Nadelchen vom Sm. 176° , wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, spielend in Methylalkohol, entsteht durch Aromatisieren von *p*-Toluidin [240 g *p*-Toluidin, 60 g Arsensäure, Temp. 195 bis 200°] [Benda, B. 42, 8621].

2-Amino-3,5-dimethylphenylarsinsäure



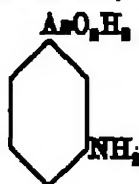
Darstellung durch Aromatisierung von *m*-Xylidin. Mikrokristallinisches Pulver vom Sm. 199 — 200° . Geht durch Erhitzen mit Jodkalium und wässriger Schwefelsäure in das Jodxylidin



vom Sm. 64 — 65° über, woraus die Konstitution folgt [loc. cit. S. 8622].

Meta-Amino-aryl-arsinsäuren.

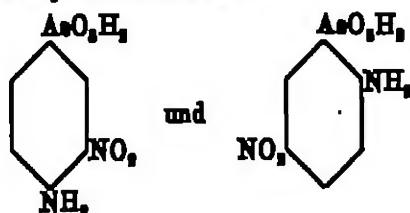
3-Amino-phenylarsinsäure, Metarsanilsäure



Michaelis war es nicht geglückt, die durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenylarsinsäure (s. d.) zur Aminosäure zu reduzieren [B. 27, 268; A. 220, 294; B. 41, 1516]. Die Schwierigkeit besteht darin, daß Reduktionsmittel im allgemeinen nicht nur die Nitro-, sondern auch die Arsensäuregruppe angreifen; so reduziert z. B. Schwefelwasserstoff die Nitrogruppe zur Aminogruppe, aber unter gleichzeitiger Schwefelung des Arsensäurerests. Berthelm gelang es nun, diese Nebenwirkung durch eine geeignete Entschwefelung nachträglich wieder aufzuheben und so aus der Nitrosäure die entsprechende Amino-

säure zu erhalten. Dies erreichte er dann noch auf einem zweiten Wege, indem sich nämlich im Natriumamalgam ein Reduktionsmittel fand, welches die Nitrogruppe in die Aminogruppe verwandelte, ohne den Arsensäurerest zu verändern. Diese Methode ist später auch auf andere Nitroarsensäuren übertragen worden.

Die Konstitution der so erhaltenen Aminosäure war anfangs zweifelhaft, da einerseits damals nur die *para*-Aminophenylarsinsäure bekannt war, so daß das neue, mit dieser nicht identische Produkt die *ortho*- oder *meta*-Verbindung sein konnte, andererseits die Konstitution der Nitrophenylarsinsäure auch nicht feststand, wenn auch Ehrlich und Berthelm die *meta*-Stellung für wahrscheinlich halten [B. 40, 8295]. Die Frage wurde endgültig beantwortet durch Berthelm und Benda [B. 44, 8297 ff.]; sie stellten aus den ihrer Konstitution nach festgelegten Nitro-amino-phenylarsinsäuren



durch Ersatz von NH_2 gegen H unswefelhafte *meta*-Nitrophenylarsinsäure, und aus dieser *meta*-Aminophenylarsinsäure her und identifizierten diese mit der aus Michaelisscher Nitrophenylarsinsäure erhaltenen Aminophenyl-arsinsäure. Damit war die letztere als *meta*-Verbindung erkannt.

Zur Darstellung der Metarsanilsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt man die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure wiederholt mit dem Gas und dampft schließlich zur Trockne. Der Rückstand wird mit wäßriger Salzsäure ausgesogen, der Auszug mit Natronlauge übersättigt und nun in der Hitze mit Kupferoxyd behandelt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen ($\text{R} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$):

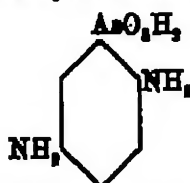


Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird neutralisiert und mit Zinkacetat versetzt; es fällt metarsanilsäures Zink aus, das man nach dem Abwaschen und Anwaschen mit Soda in der Hitze zerlegt. Die alkalische, vom Zinkkarbonat befreite Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisiert und mit Eisessig stark sauer gemacht; die Metarsanilsäure scheidet sich dann als meist etwas gefärbtes Kristallpulver ab [D.R.P. 206844, Cl. 09, I, 968; Berthelm, B. 41, 1656].

Will man die Nitrophenyl-arsinsäure mit Natriumamalgam reduzieren, so löst man in reichlich Methylethanol und digeriert auf dem

Wasserbad mit überschüssigem 4%igem Amalgam, bis dasselbe völlig verbraucht ist. Nun verjagt man den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und übersättigt nach dem Abtrennen des Quecksilbers mit starker Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen hat sich Kochsalz und eine geringe Menge Nebenprodukt¹⁾ abgeschieden, von dem man abfiltriert. Das Filtrat wird mit konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt, bis die Reaktion auf Kongo eben verschwindet; beim Impfen oder Reiben der Gefäßwände kristallisiert dann die Aminosäure in reichlichen Mengen aus [vgl. loc. cit. sowie Berthelm, Benda, B. 44, 3899].

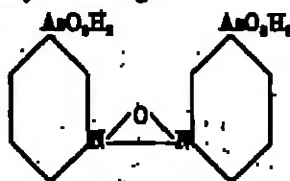
Eine weitere interessante Bildungsweise der Metarsaniläure hat Benda beobachtet [B. 44, 3898]. Behandelt man die 2,5-Diaminophenylarsinsäure (p-Phenylendiaminarsinsäure, s. d.)



in saurer Lösung mit 1 Mol Nitrit, so wird, im Gegensatz zur p-Phenylendiamin-sulfosäure, die orthoständige Aminogruppe diazotiert. Ersetzt man also jetzt die Diazogruppe durch Wasserstoff, was mit Alkohol unter Zusatz von Kupferpulver bewerkstelligt werden kann, so resultiert m-Aminophenylarsinsäure. Um diese aus der Flüssigkeit zu isolieren, führte Benda sie mittels eines weiteren Mols Nitrit in ihre Diazo-Verbindung über und kuppelte diese mit β -Naphthol. Die Spaltung des erhaltenen, schwer löslichen Azofarbstoffs mittels Hydrosulfit lieferte dann (neben Aminonaphthol) reine Metarsaniläure. Diese Methode, Aminoarylarsinsäuren aus Lösungen und komplizierten Gemischen auf dem Wege über einen schwer löslichen Azofarbstoff zu isolieren, leistet auch in anderen Fällen gute Dienste [Benda].

Die Metarsaniläure ist in Wasser schwerer löslich als die Paraverbindung, demnach also sehr viel schwerer als die Orthosäure; sie erfordert ca. 200 Teile kaltes und ca. 50 Teile siedendes Wasser zur Lösung und kristallisiert aus der heißen Flüssigkeit in prächtigen, derben, farblosen Prismen vom Sm. 214° [Sm. der o-Säure: 153° ; die p-Säure

¹⁾ Es scheint die Azoxyverbindung



so sein.

zerfällt sich gegen 300°]. In Methylalkohol, in dem die beiden Isomeren leicht löslich sind, wie überhaupt in organischen Solventien, ist die Metarsäure sehr wenig löslich. Ihre Toxizität ist etwa die gleiche wie die der Paraverbindung. In chemischer Beziehung ist sie ausgezeichnet durch die größere Haftfestigkeit des Arsensäurerestes am Benzolkern: im Gegensatz zu den Isomeren gibt sie beim Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure kein Jodanilin. Mit Bromwasser liefert sie eine gebromte Aminophenylarsinsäure, während Arsanilsäure unter diesen Umständen Tribromanilin und Arsensäure ergibt.

Im übrigen ist die Metarsanilsäure ihren Isomeren ähnlich. So löst sie sich namentlich spielend in Alkalien, Soda, Natriumbikarbonat, Ammoniak, und wird daraus durch die äquivalente Menge Mineralsäure wieder abgeschieden, während sie im Ueberschuß der letzteren leicht löslich ist; so zeigt sie eine weitgehende Analogie in den Salzen, und endlich in der Tatsache, daß die Metarsanilsäure sich ebenfalls leicht und quantitativ diazotieren läßt. Die Diazoverbindung kuppelt mit Azokomponenten zu alkalilöslichen Farbstoffen.

8-Carboethoxy-amino-phenylarsinsäure,



entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Metarsanilsäure bei Gegenwart von Soda. Subst. Nadeha aus heißem Wasser, Sm. ca. 180° unter Zersetzung. Liefert beim Nitrieren

2-Nitro-8-carboethoxyamino-phenylarsinsäure,



hellgelbes Kristallpulver, in Wasser schwer, in Alkalien mit gelblicher Farbe leicht löslich [P. Ann. F. 88681, Kl. 18 q].

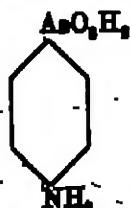
2-Nitro-8-amino-phenylarsinsäure,



wird nach P. Ann. F. 88681, Kl. 18 q, erhalten, wenn man Metarsanilsäure unmittelbar mittels Chlorkohlensäureesters in ein Urethan überführt, letzteres nitriert und hierauf die Carboethoxygruppe wieder abspaltet. Die Stellung der Nitrogruppe folgt aus der Tatsache, daß die durch Reduktion entstehende Diaminosäure ein typischer ortho-Diamin darstellt, welches aber von der 2,4-Diamino-phenylarsinsäure (s. d.) verschieden ist.

Para-Amino-aryl-arsinsäuren.

4-Aminophenyl-arsinsäure, Arsanilsäure:



Diese besonders wichtige Amino-aryl-arsinsäure entsteht durch Arsenierung von Anilin. Sie wurde, wie oben erwähnt, nebst einigen ihrer Salze bereits im Jahre 1868 von Béchamps beobachtet [O. r. 56, I, 1172], aber als Orthoarsensäureanhydrid aufgefaßt. Die richtige Konstitution erkannten Ehrlich und Berthelm [B. 40, 3292 ff.]; ihre Beweisführung ist kurz folgende:

1. Die Substanz ist kein Anhydrid, denn sie ist unter Bedingungen, bei denen die Anhydride, besonders aber diejenigen der anorganischen Säuren, verseift werden, ganz beständig.

2. Die Substanz enthält eine primäre Aminogruppe; denn sie läßt sich mit Leichtigkeit diazotieren und in Azofarbstoffe überführen und bildet ein intensiv rotes Kondensationsprodukt mit β -naphthochinon-sulfonsaurem Natrium. Alle diese Derivate enthalten noch den Arsen-säurerest, daher ist

3. der Arsen-säurerest am Benzolkern verankert; mit anderen Worten, die Substanz ist eine aromatische Arsinsäure. Dies geht auch aus ihrem Verhalten gegen Magnesiamischung, sowie Calciumchlorid, das dem der anderen primären Arsinsäuren entspricht, hervor, sowie aus der Tatsache, daß sich der Arsen-säurerest durch Jod sehr leicht ersetzen läßt; hierbei entsteht ausschließlich

4. Parajodanilin, also stehen Arsen-säurerest und Aminogruppe zueinander in *para*-Stellung.

[Vgl. auch „4-aminophenylarsinsäures Natrium“.]

Die p-Aminophenyl-arsinsäure oder Arsanilsäure also, wie man sie durch Arsenierung des Anilins erhält, wird zur Reinigung zweckmäßig in ihr Mononatriumsalz übergeführt; dieses zerlegt man dann durch die äquivalente Salzsäuremenge. Die Arsanilsäure bildet weiße Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind; die Lösung reagiert sauer. Leicht löst auch Methylalkohol, viel schwerer Äthylalkohol und Ethessig, während in Äther, Aceton, Kohlenwasserstoffen die Substanz kaum löslich ist. Als Säure ist Arsanilsäure in alkalischen Mitteln leicht löslich; sie zeigt aber auch basische Eigenschaften, indem sie sich schon in verdünnten, überschüssigen Mineralsäuren löst. Von dieser Eigenschaft kann man häufig Gebrauch machen, um die Arsanilsäure von denjenigen ihrer Derivate zu trennen, die weniger basisch bzw. stärker sauer sind und sich deshalb in wässrigen Mineralsäuren nicht mehr lösen (z. B. Acetarsanilsäure, halogenierte Arsanilsäuren usw.). Beim trocknen Erhitzen ist die p-Aminophenylarsinsäure beständiger als ihre Isomeren; sie zerfällt sich ohne eigentlichen Schmelzpunkt erst um 300° ²⁾.

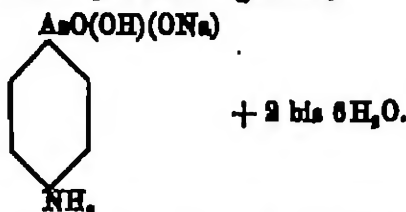
²⁾ Bei 150° verliert die Säure 1 Mol. Wasser, vielleicht unter Bildung des Anhydrids [See. 92, 1900, Ann.].

Das chemische Verhalten der Arsanilsäure ist im wesentlichen im obigen Konstitutionsbeweis enthalten. Hingewiesen sei nochmals auf die glatte Diazotierbarkeit¹⁾, die sich zur titrimetrischen Bestimmung benutzen läßt [weiteres siehe unter „p-aminophenylarsinsäures Natrium“].

Salze der Arsanilsäure.

Salzsäure Arsanilsäure: $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}$. Die Lösung der Arsanilsäure in Salzsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand über Asetskali von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit. Das Salz ist infolge hydrolytischer Spaltung nicht klar löslich in Wasser, wohl aber in Methyl- und Äthylalkohol; aus ihnen wird es durch Äther wieder abgeschieden [Ehrlich, Berthelm, B. 40, 3295].

4-Aminophenyl-arsinsäures Natrium, „Arsanilat“, „Atoxyl“, (in England auch „Soamin“ genannt):



Dieses Salz wird erhalten, wenn man die Arsanilsäure in so viel Natrium löst, daß die Lösung auf Lackmus neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch reagiert; es bildet ein weißes Kristallpulver oder farblose Nadeln. Je nach den Umständen, unter denen die Kristallisation erfolgt, insbesondere ob aus reinem oder alkoholhaltigem Wasser, enthält das Salz 2—6 Mol. Kristallwasser. In Wasser und Methylalkohol ist es leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Äthylalkohol. Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung mit der äquivalenten Menge Mineralsäure oder überschüssiger Essigsäure, so wird die Arsanilsäure fast quantitativ gefällt [Ehrlich, Berthelm, B. 40, 3295]. Durch Umsetzung mit Salzen von Schwermetallen, sowie Alkaloiden lassen sich aus dem Natriumsalz andere Salze der Arsanilsäure gewinnen (s. unten).

Das arsanilsäure Natrium ist zuerst im Jahre 1902 unter dem Namen „Atoxyl“ von den Vereinigten chemischen Werken, A.-G., Charlottenburg, als ein wenig giftiges Arsanilale in den Handel gebracht worden [vgl. O. 08, I, 775 unter „neue Arsanilmittel“]. In das gleiche Jahr fallen die grundlegenden chemotherapeutischen Versuche von Ehrlich und Shiga, parasitäre Erkrankungen durch Injektion von Chauliokalien zu heilen. Bei ihren Arbeiten versuchten die beiden Forscher auch die Wirkung des Atoxyls auf Trypanosomen, doch ihr Stamm, der

¹⁾ Vgl. D.R.P. 305449, O. 08, I, 600.

damals einige in den Instituten vorhandene, gehörte zu denjenigen, die mit Arsenkalien nicht reagieren. Es wurde daher keine Beeinflussung beobachtet. Zu einem anderen Resultat gelangten im Jahre 1905 im Liverpooler Tropeninstitut Thomas und Breinl. Diese Forscher hatten einen anderen, gegen Arsen außerordentlich empfindlichen Parasitenstamm in Händen und konnten daher eine günstige Einwirkung auf Trypanosomiasis feststellen. Als Ehrlich sich nunmehr wieder dem Atoxyl wandte, machte er im Jahre 1905 die überraschende Entdeckung, daß das Präparat in mineralaurer Lösung salpetrige Säure verbrauchte und dadurch die Fähigkeit erlangte, mit Azokomponenten zu Azofarbstoffen zu koppeln, die ebenfalls noch die Arsensäuregruppe enthalten. Diese Tatsache war mit der damaligen Auffassung des Atoxyls als eines Metaarsensäureanilides von der Formel $C_6H_4NHAsO_3$, [C. 99, I, 947] nicht in Einklang zu bringen. Ehrlich vereinigte sich nun mit dem Verfasser zu weiteren Versuchen, und man stellte fest [1906]:

1. daß das Atoxyl kein Anilid, sondern das Mononatriumsalz einer Säure ist;

2. daß diese Säure den Arsensäurerest sowie eine primäre Aminogruppe an den Benzolkern gebunden enthält, und zwar in Parastellung zueinander, mit anderen Worten, daß dieser Säure die Struktur der Paraamino-phenylarsinsäure zukommt [B. 40, 8292 ff.].

Diese Feststellung wurde der Ausgangspunkt für die großartigen chemotherapeutischen Untersuchungen Ehrlichs und damit für die neuere Entwicklung der Arsenehemie, die ja durch die Biologie hervorgerufen und mächtig befruchtet worden ist. Solange man im Atoxyl einen Vertreter aus der Klasse der bekanntlich leicht spaltbaren Anilide sah, war keine Möglichkeit einer chemotherapeutischen Bearbeitung gegeben. Nachdem aber die wahre Konstitution dieser Substanz als einer beständigen Anilinarsinsäure erkannt war, war der Weg freigemacht für die mannigfaltigsten Umformungen und neuen Synthesen, wie sie in der Folgezeit von Ehrlich und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden. Die Führung hatte hierbei das biologische Experiment. Nach seinen Ergebnissen wurde eine neue Kombination entweder verworfen oder weiter bearbeitet, so aus der gewaltigen Fülle des Materials das wenige für die Therapie Brauchbare herausgeschält und schließlich in systematischer Arbeit ein dem Atoxyl außerordentlich überlegener Halbstoff, das Salvarsan, aufgefunden.

Wie oben erwähnt, vermag das Atoxyl Trypanosomiasis günstig zu beeinflussen. Daraufhin wurde es gegen die so verheerende, durch Trypanosoma gambiense verursachte Schlafkrankheit des Menschen angewandt. Die Versuche berechtigten anfangs zu schönen Hoffnungen, und so ging man weiter dazu über, Atoxyl auch bei anderen Krankheiten,

namentlich den Spirilloosen, und insbesondere bei Syphilis in Anwendung zu bringen. Als man hier aber zu den wirksamen größeren Dosen überging, beobachtete man in nicht allen seltenen Fällen schwere Nebenwirkungen des Atoxyls auf den Organismus, insbesondere auch Erblindung. Aber auch bei der Schlafkrankheit verschlechterten sich die Resultate. Je länger man die behandelten Patienten beobachten konnte, um so sicherer sah man Rezidive auftreten; von wirklicher Dauerheilung konnte nur in wenigen Fällen die Rede sein. Diese Tatsachen in Verbindung mit dem Erscheinen neuer Heilmittel haben den Gebrauch des Atoxyls erheblich eingeschränkt.

Sehr auffallend ist, daß Atoxyl „in vitro“ auf die Trypanosomen nicht einwirkt. 1—2%ige Lösungen vernichten diese zarten Gebilde nicht, da man stundenlang unter dem Mikroskop ihre Bewegungen verfolgen kann. — Dagegen verschwinden aus dem Blute des Menschen 5—6 Stunden nach einer Injektion von 0,5 g Arsanilat die Parasiten vollständig, also es erfolgt eine Abtötung bei einer Konzentration von etwa 1:120 000* (Mhrlich). Die Erscheinung ist nach Mhrlich folgendermaßen zu erklären: die Trypanosomen vermögen den fünfwertigen Arsenrest nicht zu verankern, deshalb hat ihnen die Atoxyl-Lösung nichts an. Im Organismus des Versuchstieres wird jedoch das Arsanilat zum Teil reduziert zum p-Amino-phenyl-arsinoxyd (s. d.),



einer Verbindung, in der das Arsen dreiwertig, gewissermaßen ungesättigt ist. Durch diesen ungesättigten Charakter wird es vom „Arsenoeceptor“ der Trypanosomen gebunden, die infolge dieser Reaktion zugrunde gehen. [Zu dieser Theorie der Atoxylwirkung vgl. insbesondere: Mhrlich, B. 42, 27 ff.; Roehl, C. 69, I, 1666 und Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentelle Therapie 1909, Bd. II, 496.]

Für die praktische Verwendung des Arsanilats ist noch auf einen wichtigen Umstand hinzuweisen. Die wässrigen Lösungen des Präparates sind nicht hinreichend beständig; in der Hitze tritt je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung eine gewisse, mehr oder minder erhebliche Abspaltung von Arsen (zunächst in Form von Arsensäure) ein. Atoxyl-Lösungen sollen daher nicht durch Hitze sterilisiert werden [vgl. dazu Fournau, C. 67, II, 1008; Monferrino, C. 68, II, 1897; Candusio, C. 69, II, 1488].

Die Literatur über Atoxyl ist sehr umfangreich. An dieser Stelle können nur wenige Arbeiten angeführt werden, die auch ein chemisches Interesse beanspruchen dürfen. Es beschäftigen sich mit:

Reaktionen: Orner, C. 07, II, 1500.

Bougault, C. 07, II, 1116.

Fiori, C. 10, II, 48.

Nachweis, Analyse, quantitative Bestimmung; speziell auch im Harn:

Gadamer, C. 07, II, 561. Bougault, C. 07, II, 1116. Lockemann, Paucke, C. 08, II, 1542. Blumenthal, C. 09, I, 949. Lockemann, C. 09, I, 949. Igersheimer, Rottmann, C. 09, I, 1595. Rupp, Lehmann, C. 11, I, 1082. Bressani, C. 11, II, 1965. Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 442.

Ausscheidung: Wedemann, C. 08, II, 894. Blumenthal, Herschmann, C. 08, II, 88. Nierenstein, C. 09, II, 1144. Fischer, Hoppe, C. 10, I, 44. Blumenthal, Navassart, C. 11, II, 296.

Weitere Salze der Arsanilsäure.

Ohinarsil ist eine Kombination von Natriumarsanilat mit Chinin-Chlorhydrat, es wurde gegen Maul- und Klauenseuche empfohlen. Ueber eine Kombination von arsanilsaurem Natrium mit kolloidalem Gold vgl. D.R.P. 206343, C. 09, I, 963.

Quecksilbersalze. Von diesen ist namentlich das saure Salz unter verschiedenen Namen als Heilmittel gegen Lues empfohlen und versucht worden; das Präparat besitzt jedoch keine besonderen Vorzüge und entspricht bestenfalls dem salicylsauren Quecksilber.

1. Saures arsanilsaures Quecksilber, „atoxylsaures Quecksilber“, auch als „Asiphyl“ oder „Aspiroohyl“ bezeichnet, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}]_2\text{Hg}$, wird durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Natriumarsanilat mit Quecksilberchlorid (HgCl_2) oder durch Einwirkung von 2 Mol Arsanilsäure auf 1 Mol Quecksilberoxyd (HgO) erhalten [Mameli, Ciuffo, C. 08, II, 1891; C. 09, II, 1817; D.R.P. 237787, C. 11, II, 920—921]. Es bildet ein weißes, an der Luft einen blaugrauen Ton annehmendes Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Alkalien wirken in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein unter Bildung von Quecksilberoxyd.

2. Neutrales arsanilsaures Quecksilber,



ist vielleicht richtiger $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}(\text{Hg} \cdot \text{OH})$ zu formulieren. Es entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol Quecksilberoxydsalz auf 1 Mol Arsanilsäure, die in 2 Molen Alkali gelöst ist. Dieses Salz ist ebenfalls schwer löslich in Wasser; durch Alkalien wird es schneller zersetzt als das saure Salz.

Beide Quecksilbersalze können dadurch wasserlöslich gemacht werden, daß man sie mit etwa dem gleichen Gewicht Kochsalz mischt

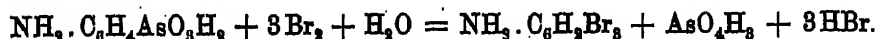
oder aber sie in wäßriger Kochsalzlösung auflöst [D.R.P. 239557, C. 11, II, 1398]. Ueber eine weitere Methode der Löslichmachung mittels Glycerin, die auch auf Salze mit anderen Metallen sowie mit Alkaloiden anwendbar ist, vgl. D.R.P. 213994, C. 09, II, 1102.

Ein Monosilbersalz der Arsanilsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{HAg}$ (?), Silberatoxyl genannt, ist zur Behandlung der Sepsis empfohlen worden [C. 11, II, 1546].

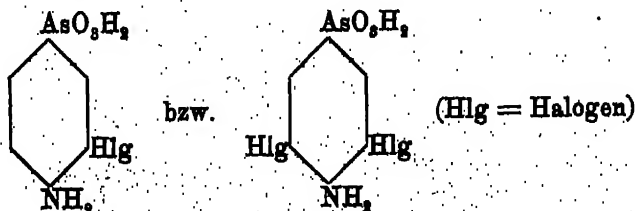
Arsanilsaures Chinin entsteht als Niederschlag durch Umsetzung von arsanilsaurem Natrium mit einem wasserlöslichen Chininsalz, z. B. dem Chlorhydrat. Es bildet weiße Kristallnadelchen vom Sm. 202° , die in Wasser sehr wenig, in 1%igem Glycerin besser löslich sind. Arsanilsaures Cinchonin wird analog durch Umsetzung von Natriumarsenilat mit Cinchoninchlorhydrat erhalten; mikroskopische Prismen, Sm. unscharf bei 180° unter Braunfärbung und Zersetzung, unlöslich in Wasser [D.R.P. 203081, C. 08, II, 1551].

Halogenierte p-Amino-phenylarsinsäuren¹⁾.

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Amino-aryl-arsinsäuren ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Synthesen anderer substituierter Arsinsäuren darstellen, weil sie einmal sehr reaktionsfähig sind, dann aber auch, weil der Arsinsäurerest genügend fest am Benzolkern haftet und im allgemeinen bei den synthetischen Reaktionen nicht abgespalten wird. Dieses Verhalten erleidet nun eine bemerkenswerte Ausnahme, wenn man p-Amino-phenyl-arsinsäure mit Halogenen zusammenbringt. So geben wäßrige oder mineralsaure Lösungen der Arsanilsäure mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von Tribromanilin; der Arsinsäurerest wird also abgespalten und durch Brom ersetzt nach der Gleichung:

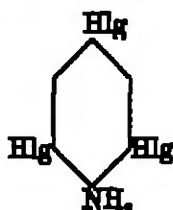


Trotz dieser Labilität gelingt es aber doch, halogenierte Arsanilsäuren darzustellen, wenn man entweder in wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet oder die Halogene in statu nascendi zur Einwirkung gelangen läßt. Es wurden so die Mono- und Dihalogenarsinsäuren von der Konstitution



¹⁾ Vgl. Berthelm, B. 43, 529—528.

erhalten, und zwar folgt die Stellung des Halogens aus der Tatsache, daß durch weitere Halogenierung unter Abspaltung des Arsensäurerestes die 2,4,6-Trihalogen-anilins

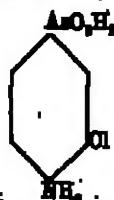


entstehen, die nicht selten bereits die Reaktionsprodukte begleiten. Aus diesen Gründen konnten auch bisher höher halogenierte Arsanilinsäuren nicht dargestellt werden.

Alle Halogenarsanilinsäuren sind weiße, schön kristallisierende Substanzen. Sie sind schwächer „basisch“ als die Arsanilinsäure selbst und werden aus den wäßrigen Lösungen ihrer Alkalisalze auch durch überschüssige Mineralsäure abgeschieden, was man zu ihrer Trennung von unveränderter Mittersubstanz benutzen kann. Die Monohalogenverbindungen lassen sich leicht, die Divverbindungen etwas schwieriger diazotieren. Diese stützlichen Diazolösungen sind von bemerkenswerter Beständigkeit; sie können aufgekocht werden, ohne Stickstoff zu entwickeln und ohne ihr Kupplungsvermögen einzubüßen, und lassen sich nicht in die entsprechenden Phenole überführen. Zur schnellen Unterscheidung der Monohalogenarsanilinsäuren von den diazotierbaren Verbindungen ist das Verhalten gegen β -Naphthochinonsulfosäure geeignet, mit der die ersteren ein rotes Kondensationsprodukt geben, die letzteren überhaupt nicht reagieren.

Hervorzuheben ist, daß durch den Eintritt von Halogen in das Molekül der Arsanilinsäure die Toxizität bedeutend erhöht wird.

4-Amino-8-chlorphenylarsinsäure, Monochlorarsanilinsäure,



Acetarsanilinsäure, $C_6H_4O.NH.C_6H_4.AsO_3H_2$ (s. d.), wird in Wasserig suspendiert und mit Chlor (3 Mol.) behandelt. Es resultiert eine ziemlich reine Acetchlorarsanilinsäure, die durch Kochen mit Natronlauge entsäuert wird. Beim Ueberfütigen mit Salzsäure scheidet sich dann reine Monochlorarsanilinsäure aus. — Eine andere Chlorierungsmethode besteht in der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine wäßrig-säure Suspension von Acetarsanilinsäure. Auch hier wird zunächst

Acetchlorarsenilsäure erhalten, die wie oben zu verfahren ist [Berthelm, B. 48, 581—583]. — Endlich ist die Substanz auch durch Arsenierung von o-Chloranilin erhalten worden [Benda, Kahn, Bd. 41, 1876].

Monochlorarsenilsäure bildet feine weiße Nadelchen, die sich leicht eine Spur rosa färben und sich bis 240° nicht verändern. Sie ist schwer löslich auch in heißem Wasser, sowie in wässrigen Mineralsäuren, leicht löslich in alkalischen Mitteln, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Essenz, nicht löslich in Aceton, Äther.

4-Amino-8-brom-phenylarsinsäure, Monobromarsenilsäure,



Arsenilsäure wird in Essenzsuspension mit der halben theoretischen Brommenge behandelt, wobei folgende Reaktion eintritt:

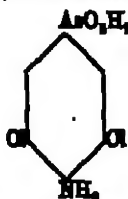


Das erhaltene Gemisch von Bromarsenilsäure und bromwasserstoffarmer Arsenilsäure läßt sich auf Grund der größeren Löslichkeit der Arsenilsäure in überschüssiger wässriger Salzsäure glatt auflösen. — Die Monobromarsenilsäure bildet weiße Nadeln, wie die Chlorverbindung, der sie im übrigen recht ähnlich ist; sie verändert sich nicht bis 255° [Berthelm, B. 48, 583].

4-Amino-8-jodphenylarsinsäure, Monojodarsenilsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{J}\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Arsenilsäure wird in Methylalkohol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit der berechneten Menge Jod behandelt. Man gießt in Wasser, extrahiert den Niederschlag mit heißer Soda und fällt mit Salzsäure. Das Produkt wird aus wässrigem Methylalkohol umkristallisiert. Nadeln, sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Methylalkohol und Alkalien; verändern sich nicht bis 255°, zersetzen sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung und Freiwerden von Jod [Berthelm, B. 48, 583]. Ueber die biologische Wirkung der Substanz bzw. ihres Natrium-, Quecksilber-, Silber-salzes vgl. Uhlenhuth, Manteufel, C. 69, I, 732; Blumenthal, C. 69, I, 732; C. 10, II, 1818; C. 11, II, 206.

8,8-Dichlor-4-aminophenylarsinsäure, Dichlorarsenilsäure,



Man suspendiert Arsenilsäure in Essenz und leitet langsam Chlor (3 Mol.) ein, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen soll. Der schließlich erhaltene dicke Kristallbrei wird abgeseigt und zur Reinigung aus SodaLösung mit überschüssiger Salzsäure umgefällt. Als Nebenprodukt der Reaktion findet sich in der Essenz-Mutterlauge neben Arsensäure das 2,4,6-Trichloranilin (1) vom Sm. 77°.

Die Dichlorarsenilsäure bildet glänzende Nadeln, die sich bis 255° nicht verändern; sie sind in heißem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkalien und Methyl-

alkohol. Die Verbindung bildet mit Naphthochinonsulfosäure kein Kondensationsprodukt [Berthelm, B. 43, 534].

3,5-Dibrom-4-amino-phenylarsinsäure, Dibromarsanilsäure, NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$, AsO_3H_2 .

Zu einer Lösung von Arsanilsäure in Wasser + Salzsäure wird unter Röhren und Eiskühlung so lange Natriumhypobromitlösung angetropft, bis eine filtrierte Probe mit Bromwasser keine nennenswerte Fällung mehr gibt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Soda extrahiert, wobei das 2,4,6-Tribromanilin (I) vom Sm. 119° zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure die Dibromarsanilsäure in meist schwach rosa gefärbten Nadelchen ab, die ähnliche Eigenschaften zeigen wie die entsprechende Dichlorverbindung und sich bis 255° nicht verändern [Berthelm, B. 43, 535].

Ueber die biologische Wirkung des Natriumarsalates vgl. Blumenthal, C. 10, II, 1818; C. 11, II, 293.

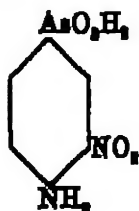
3,5-Dijod-aminophenylarsinsäure, Dijodarsanilsäure,

NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}_2$, AsO_3H_2 .

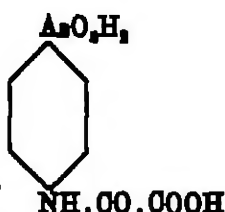
Arsanilsäure wird bei Wasserbadtemperatur mit naszierendem Jod behandelt, welches durch die Wechselwirkung von Kaliumjodat und Kaliumjodid bei Gegenwart von Salzsäure erhalten wird. Sobald freies Jod auftritt, unterbricht man die Operation und saugt den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man ihn in wässrigem Ammoniak, fügt Calciumchlorid hinzu, wodurch Verunreinigungen gefällt werden, und scheidet aus dem Filtrat die Dijodarsanilsäure durch Salzsäure ab. Um ein ganz farbloses Produkt zu erhalten, kann man noch aus Methylalkohol unter Wasserrückfluss umkristallisieren. Es resultieren feine Nadelchen, die selbst in siedendem Wasser kaum löslich sind. Sie verändern sich nicht bis 260° , erst bei höherer Temperatur tritt Zersetzung und Bildung von Joddämpfen ein [Berthelm, B. 43, 535].

Nitrierte p-Amino-phenylarsinsäuren.

3-Nitro-4-Amino-phenylarsinsäure, Nitroarsanilsäure,



Diese Verbindung läßt sich in glatter Weise weder aus Arsanilsäure noch aus Acetarsanilsäure herstellen [Berthelm, B. 44, 8098]. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Nitriersäure auf diese Substanzen entsteht nämlich nach Benda [B. 44, 8451 Anm.; B. 45, 98] ein Gemisch aus Diao-phenylarsinsäure, Mononitro- und Din Nitroarsanilsäure, während letztere als Hauptprodukt erhalten wird, wenn man mit 2 Mol. Nitriersäure arbeitet. Außerordentlich leicht läßt sich dagegen Mononitroarsanilsäure bereiten, wenn man von der aus Arsanilsäure leicht erhältlichen Oxanilsarsinsäure (s. d.)

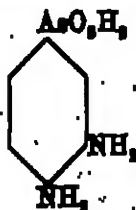


ausgeht [Berthelm, loc. cit.].

Man rührt die Oxanilarsinsäure in konzentrierte Schwefelsäure ein und läßt nun bei 15—20° ein erkaltetes Gemisch aus der berechneten Menge Salpetersäure (D. 1,4) und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Darauf wird in Wasser gegossen und ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene Nitro-oxanil-arsinsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt; dabei wird der Oxaläurerest abgespalten, und es kristallisiert aus der entstandenen gelben Lösung beim Erkalten reine Mononitroarsanilsäure in schönen, gelben, schneesternartig gruppierten Nadelchen in sehr guter Ausbeute. Diese zersetzen sich oberhalb 300° unter Gasrausch und Feuererscheinung; in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, heißer 50%iger Essigsäure sind sie mäßig löslich, nicht löslich in Aceton, Äther, Kohlenwasserstoffen. Von Alkalien werden sie leicht gelöst, ebenso von konzentrierten Mineralsäuren, nicht jedoch von verdünnten [D.R.P. 281989, O. 11, I, 987; Berthelm, B. 44, 8095].

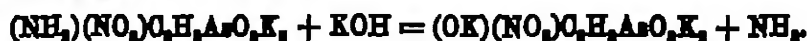
Die Bildung der Mononitroarsanilsäure erfolgt ebenfalls glatt, wenn man statt der Oxanilarsinsäure die Urethane der Arsanilsäure, $\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH.COOR}$, nitrirt und die erhaltenen Nitrourethane verseift [D.R.P. 288879, O. 11, I, 1091]. Als weitere Bildungsweise, die man aber zur Darstellung größerer Mengen nicht benutzen wird, ist noch die Arsenierung des o-Nitranilins zu erwähnen [Mameli, O. 69, II, 1856].

Daß in der Nitroarsanilsäure die Nitrogruppe in *meta*-Stellung zum Arsaniläurerest, i. e. in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe steht, war nach den Substitutionsgesetzen wahrscheinlich. Den strengen Beweis erbrachte Berthelm, indem er zeigte, daß die aus der Nitroarsanilsäure durch Reduktion entstehende Diamino-phenylarsinsäure ein typisches *ortho*-Diamin ist, also die Konstitution besitzt

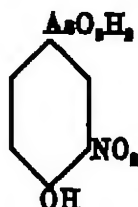


[B. 44, 8098; 8095 ff.]. Ein weiterer Beweis liegt in der gleich zu besprechenden Beweglichkeit der Aminogruppe in der Nitroarsanilsäure, einer Eigentümlichkeit, die nur durch die unmittelbar benachbarte Nitrogruppe verursacht sein kann.

Die Nitroarsanilsäure besitzt heute ein erhebliches technisches Interesse; wie Benda [B. 44, 8450; D.R.P. 285141, O. 11, II, 115] nämlich gefunden hat, tauscht sie beim Erwärmen mit Alkalilauge die Amidogruppe gegen Hydroxyl aus:

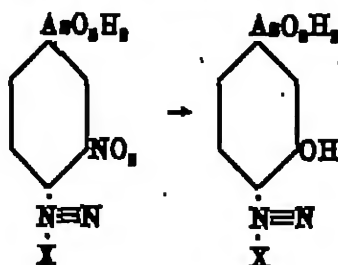


Hierbei entsteht also die 8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure,



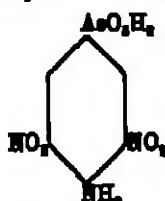
diese aber ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Heilmittels Salvarsan von größter Bedeutung.

Nitroarsanilsäure läßt sich leicht und quantitativ diazotieren, beispielsweise wenn man die Lösung ihres Natriumsalzes, gemischt mit Natriumnitrit, in wäßrige Mineralsäure einlaufen läßt. Der Ueberführung dieser Diazoverbindung in *m*-Nitrophenylarsinsäure wurde oben schon gedacht. Ein sehr interessantes Verhalten zeigt die 8-Nitro-4-diazo-phenylarsinsäure, wenn man sie mit Mineralsäure-bindenden Mitteln (Natriumacetat) behandelt; es wird dabei die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt:



[Benda, B. 44, 8579; D.R.P. 248648, O. 12, I, 761]. Es entsteht also eine 8-Oxy-4-diazo-phenylarsinsäure; diese konnte Benda in ihre Muttersubstant, die 8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)$ überführen, deren Arsenverbindung ein Isomeres des Salvarsans darstellt.

8,8-Dinitro-4-amino-phenylarsinsäure, Dinitroarsanilsäure,



Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, neben Diazophenyl-arsinsäure und Mononitro-arsanilsäure bei der Einwirkung von 1 Mol Nitrieräure auf Arsanilsäure in schwefelsaurer Lösung. Als Hauptprodukt erhält man die Dinitroäure, wenn man nach Benda [B. 45, 55; 56] Arsanilsäure in monohydratischer Schwefelsäure mit 2 Mol Nitrieräure bei 10–15° behandelt. Die Masse wird auf Eis gegeben und das ausgeschiedene rohe Nitrierungsprodukt abgeseigt; es enthält etwas symm. Trinitroanilin vom Sm. 187–188° beigemischt, von dem es durch Aufnehmen in Soda und Anschießen mit Äther befreit wird. Die so geklärte Sodalösung wird mit Schwefelsäure gefällt, wobei die Dinitroäure sich in goldglänzenden Blättchen abscheidet. Diese löst man nochmals in Soda, fällt mit Essigsäure und kristallisiert schließlich aus 50%iger Essigsäure um. Man erhält so die Dinitroarsanilsäure in bräunlichgelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen, die sich in Alkalien, Alkalikarbonaten und Natriumacetat leicht lösen, sehr wenig dagegen in Wasser, Alkohol und verdünnter Mineralsäuren. Mit starker Kalilauge färbt sie sich zunächst violett, die Farbe schließt aber bald nach Braunrot um.

Die auffallendste Eigenschaft der Dinitroarsanilsäure besteht darin, daß sie sich auf keine Weise dissolvieren läßt. Man könnte versucht sein, ihr deswegen die Konstitution einer Nitramino-nitro-phenylarsinsäure $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NHNO}_2)(\text{NO}_2)$ zuzuschreiben; doch hat Benda [loc. cit.] diese Möglichkeit widerlegt. Er zeigte nämlich, daß die Säure, in sodaalkalischer Lösung mit überschüssigem Bromwasser behandelt, in das p-Brom-o,o-dinitranilin vom Sm. 158° übergeführt werden kann. Damit war bewiesen, daß beide Nitrogruppen im Kern, und zwar in meta-Stellung zum Arsenatrest stehen. Zu demselben Resultat führte die Behandlung der Dinitroarsanilsäure mit 10%iger Kalilauge; hierbei entstand, unter Abspaltung der Amidogruppe gegen Hydroxyl, 8,8-Dinitro-4-oxypheylarsinsäure,



Homologe p-Amino-arylarsinsäuren.

4-Amino-8-methylphenylarsinsäure, o-Toluidinarsinsäure,

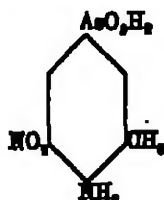


Entsteht durch Arsenierung von o-Toluidin [Benda, Kahn, B. 41, 1675; D.R.P. 219210, G. 10, I, 978; O. und R. Adler, B. 41,

989; Engl. P. 855] und bildet, aus Wasser umkristallisiert, lange Prismen des hexagonalen Systems. Den Schmelzpunkt geben Benda und Kahn mit 195° an, während Pymen und Reynolds [Soc. 98, 1181] ihn zu $198-200^{\circ}$ fanden. Durch Erwärmen mit Jodkalium und Schwefelsäure geht die Verbindung in das Jodtoluidin vom Sm. 85° über.

o-Toluidinarsinsäures Natrium, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_3\text{HNa}$, wird erhalten durch Lösen der Säure in der erforderlichen Menge Natronlange. Fällt man das Salz mit Alkohol, so enthält es $8\frac{1}{2}$ Mol Wasser; kristallisiert man es aus rein wässriger Lösung, so hat es 5 Mol H_2O [Soc. 98, 1181]. Das Salz führt in der englischen, biologisch-medizinischen Literatur den Namen „Kharsin“.

5-Nitro-4-amino-3-methylphenylarsinsäure, Nitro-o-toluidinarsinsäure,



Während die Nitrierung der Acetarsinsäure zu Komplikationen führt, lässt sich das Acetylprodukt der o-Toluidinarsinsäure glatt nitrieren. Beim Erhitzen mit Alkalien tautiert die Nitrosäure NH_2 gegen OH aus und geht in die 5-Nitro-4-oxo-3-methylphenylarsinsäure (Nitrokresolarsinsäure) über [Benda, B. 44, 8450].

4-Amino-3-methylphenylarsinsäure, m-Toluidinarsinsäure,

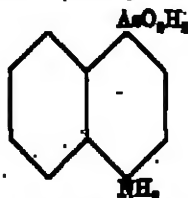


Man erhält diese Verbindung durch Aromatisierung von m-Toluidin. Sie kristallisiert aus Wasser in langen, vierseitigen Säulen vom Sm. 180° [Benda, Kahn, B. 41, 1975; D.R.P. 219210, O. 10, I, 975].

4-Amino-2,6-dimethylphenylarsinsäure, $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{NH}_2$.

Darstellung durch Aromatisierung von p-Xylidin. Die Säure kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser in farbten, sechseckigen Platten. Gibt das Kristallwasser langsam im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid ab, rasch im Vakuum beim Erhitzen auf 110° . Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 215° [Benda, Kahn, B. 41, 1975; D.R.P. 219210, O. 10, I, 974].

4-Amino-naphthylarsinsäure, α-Naphthylaminarsinsäure,



Darstellung durch Aromatisierung von α-Naphthylamin. Kleine Prismen und Säulen aus Wasser. Sm. 175° [Benda, Kahn, B. 41, 1976; O. u. R. Adler, B. 41, 934; D.R.P. 205775, O. 98, I, 831].

c) Acylierte Amino-aryl-arsinsäuren.

In ihrer Eigenschaft als primäre Amine lassen sich die Amino-arylarsinsäuren leicht nach den bekannten Methoden in der Aminogruppe acylieren. Hierfür kommen hauptsächlich folgende Verfahren in Betracht:

1. Einwirkung der wasserfreien Säuren, deren Radikal man einführen will, auf die wasserfreien Natriumsalze der Arsinsäuren.

2. Einwirkung von Säureanhydriden auf die (wasserfreien) Natriumsalze der Arsinsäuren.

3. Behandlung der Natriumsalze der Arsinsäuren mit Säureanhydriden in wässriger Lösung.

4. Behandlung der freien Arsinsäuren mit Säureanhydriden bei Gegenwart des wasserfreien Natriumsalzes der Säure, deren Radikal eingeführt werden soll, oder bei Gegenwart von ein wenig konzentrierter Schwefelsäure.

5. Einwirkung von Säurechloriden auf die Arsinsäuren, entweder direkt oder in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Pyridin, Natronlauge.

6. Erhitzen der Arsinsäuren mit Säureestern.

Die so erhaltenen acylierten Amino-aryl-arsinsäuren sind meist schön kristallisierte Körper, die in alkalischen Mitteln leicht löslich sind. Von den Säuren mit freier Aminogruppe unterscheiden sie sich durch ihre geringere Basizität: sie lösen sich zwar eventuell noch in konzentrierten Mineralsäuren, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt und dementsprechend aus der Lösung ihrer Alkalisalze auch durch überschüssige Mineralsäure gefällt, ein Verhalten, das man zu ihrer Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial benutzen kann. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß die acylierten Amino-aryl-arsinsäuren diejenigen Reaktionen, die auf dem Vorhandensein der freien primären Aminogruppe beruhen, so die Diazotierbarkeit, die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden, mit β -naphthochinonsulfonsaurem Natrium, nicht mehr zeigen.

Durch Kochen mit starken Alkalien, konzentrierter Salzsäure, 80%iger Schwefelsäure werden die acylierten Säuren leicht entacyliert, wobei die Amino-aryl-arsinsäuren zurückgebildet werden und die für diese charakteristischen Reaktionen wieder in die Erscheinung treten.

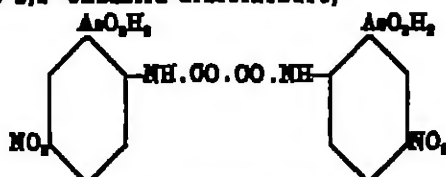
Diejenigen acylierten Amino-aryl-arsinsäuren, die Seitenketten aufweisen, stellen ein wichtiges Ausgangsmaterial dar für die Bereitung carboxylierter Amino-aryl-arsinsäuren, in welche sie durch Oxydation und nachfolgende Entacylierung übergeführt werden können.

Der Einwirkung des Säurerestes in die Aminogruppe bewirkt eine er-

heftliche Aenderung der biologischen Eigenschaften; je nach der Natur des Säureradikals kann die Toxizität vermindert oder erhöht werden.

Acylderivate der *ortho*-Aminophenylarsinsäure.

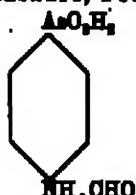
5,5'-Dinitro-2,2'-oxanilid-diarsinsäure,



2-Nitro-2-amino-phenylarsinsäure (104 g) wird mit Oxalsäure (300 g) unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ l. n-Natriumlage (40 com) verschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser verrieben und gerührt, die milchig-weiße Suspension vom gröberen Antailen (unveränderte Nitrophenylarsinsäure) abgeseiht, abgemessigt und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen [Benda, B. 44, 8306]. Durch Reduktion der Nitrogruppen mittels Eisen und Essigsäure zu Aminogruppen, Diazotierung der letzteren und Ersatz des Diazoreses durch Wasserstoff gelangt man von diesem Produkt zur 2,2'-Oxanilid-diarsinsäure, die dabei zunächst als sandiges, bräunliches Kristallpulver erhalten wird. Zur Reinigung wird in heißer Natronacetatlösung gelöst und fraktioniert mit Salzsäure gefällt. Man erhält silberglänzende Blättchen, die durch Versetzen in *ortho*-Aminophenyl-arsinsäure übergeführt werden können [Benda, B. 44, 8307].

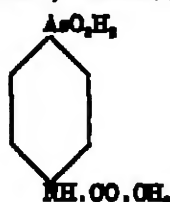
Acylderivate der *para*-Amino-aryl-arsinsäuren.

4-Formyl-aminophenylarsinsäure, Formylarsanilsäure,



48 g bei 140° getrocknete arsinsäure Kationen wurden mit 150 com Ammoniumsäure ca. 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, darauf der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei er in einen Bräunlichen Niederschlag der Formylarsinsäure übergeht. Diese ist leicht löslich in Methylalkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. Die Formylarsinsäure unterscheidet sich von den anderen Gliedern der Reihe durch ihre geringe Festigkeit; sie wird schon durch kalte, wäßrige Salzsäure in kurzer Zeit weitgehend verseift [D.R.P. 181843, C. 68, I, 780].

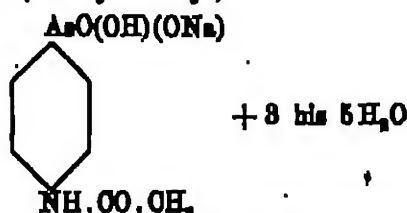
4-Acetamino-phenylarsinsäure, Acetarsanilsäure,



Übergießt man kristallisiertes arsensaures Natrium mit reichlich Essigsäureanhydrid, so erhitzt sich die Masse stark, siedet auf, wobei für einen Moment alles in Lösung geht, und geräht dann zu einem Brei. Nimmt man dieses mit Wasser und Salzsäure auf, so bleibt Acetarsanilsäure in fast quantitativer Ausbeute ungelöst. Sie wird auch erhalten durch Kochen von wasserfreiem arsensaurem Natrium mit Essenz, durch Behandeln von Arsensäure in Pyridin mit Acetylchlorid, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Arsensäure unter Zuzug einer Spur konzentrierter Schwefelsäure, durch Verfühen einer wässrigen Lösung von Natriumarsenit mit Essigsäureanhydrid. Ferner in direkter Synthese durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diacetyliertes Mesoacetyl-p-phenyldiamin unter Neutralisieren mit Natronlauge [D.R.P. 240284, O. 12, II, 889].

Die Acetarsanilsäure bildet glasende, weiße Blättchen, die in Alkalien leicht löslich sind. In konzentrierter Salzsäure ist sie noch löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren kann sie leicht zu Arsensäure verseift werden; sie löst sich ohne Veränderung über 200° erhitzen [Mhrlich, Berthelm, B. 40, 3296; D.R.P. 191548, O. 08, I, 780].

4-Acetamino-phenylarsinsaures Natrium, Acetarsanilat, „Arsacetin“ (Acetylatoxy)



entsteht durch Eintragen von Acetarsanilsäure in warme konzentrierte Natronlauge bis zur Neutralisation. Beim Erkalten kristallisiert es in feinen, weißen, äußerst leichten Nadelchen, die in Wasser und Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol sehr wenig löslich sind. Das aus rein wässriger Lösung ausgeschiedene Salz enthält lufttrocken 5 Mol. Wasser, das aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällte Produkt hat weniger Wasser, z. B. 4 H₂O [Mhrlich, Berthelm, B. 40, 3297].

Das acetarsanilsaure Natrium ist für viele Tierespezies 3—10mal weniger giftig als die nicht acetylierte Verbindung¹⁾, andererseits ist sein Heilwert dem des Arsanilats gleichwertig. Da man nun von der acetylierten Verbindung infolge der geringeren Toxizität weit größere Dosen verabreichen kann, so erzielt man mit ihr weit bessere Heilresultate als mit dem Arsanilat selbst [Mhrlich, B. 43, 24—25]. Auf diese Feststel-

¹⁾ Bei Pferd und Menschweibchen erweist sich das acetarsanilsaure Natrium gegenüber dem arsensauren Natrium als nicht entgiftet, wahrscheinlich weil der Organismus dieser Tiere die Acetarsanilsäure mehr oder minder vollständig in Arsensäure und Essigsäure spaltet [Mhrlich, Berl. klin. Wochenschr. 44 (1907), S. 938; vgl. auch D.R.P. 204664 in Friedländers Fortschritte der Tierarzneiwissenschaft, Bd. 9, S. 1096].

Berthelm, Handbuch der organischen Arzneiverbindungen.

lungen hin wurde die Substanz in die Humanmedizin eingeführt und im Jahre 1908 durch die Höchster Farbwerke unter dem Namen „Arsacotin“ als ein verbessertes Atoxyl in den Handel gebracht⁷⁾ zur Behandlung von Trypanosomiasis und Syphilis. Vor dem Atoxyl besaß es auch noch den weiteren Vortzug, daß seine wäßrigen Lösungen beständig sind und durch Kochen sterilisiert werden können; sie vertragen sogar einstündiges Erhitzen im Autoklaven auf 180°. Die Erwartungen, die sich an das Arsacotin knüpften, haben sich jedoch nicht erfüllt. Es ist bei Verwendung größerer Dosen, wie sie zur energischen Bekämpfung der schweren parasitären Krankheiten erforderlich sind, ebenfalls, wie das Atoxyl selbst, nicht frei von gefährlichen Nebenwirkungen, insbesondere auf den Sehnerv.

Nach Untersuchungen von Blumenthal und Jacoby wird das Arsacotin im Organismus nicht veracidi [O. 09, I, 1177]. Ueber Bestimmung des Arsens im Arsacotin vgl. Rupp, Lehmann, O. 11, I, 1082; Bohrisch, Kürschner, O. 19, I, 442.

Acetarsanilsäures Quecksilber: Blumenthal, O. 09, I, 782.

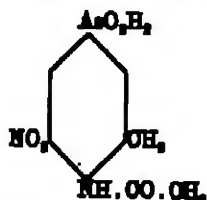
Arsacotin-Oximin=acetarsanilsäures Oximin: Goldmann, O. 10, I, 1165.

Acetachlorarsanilsäure, $C_6H_4O.NH.C_6H_4(OH)AsO_2H_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Acetarsanilsäure [Berthelm, B. 42, 581–582]. Vgl. „Monochlorarsanilsäure“.

Hemologe der Acetarsanilsäure.

4-Acetamino-8-methylphenyl-arsinsäure, $AsO_2H_2.C_6H_4(OH)_2NH.COCH_3$.

Darstellung analog derjenigen der Acetarsanilsäure durch Behandeln des 4-amino-8-methylphenyl-arsinsäures Natriums mit Essigsäureanhydrid und Aufnehmen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Salzsäure. Die Verbindung kristallisiert aus Wasser in spröden Nadeln und Säulen; schmilzt sich von ca. 200° an und veracidiert sich bei 200° unter Aufschäumen [Benda, Kahn, B. 41, 1077; O. und R. Adler, B. 41, 983; Engl. P. 835]. Liefert durch Nitrieren leicht 4-Acetamino-5-nitro-8-methylphenylarsinsäure,



die durch Erhitzen mit Alkohallauge in 4-Oxy-5-nitro-8-methylphenyl-arsinsäure (Nitrokresol-arsinsäure) übergeht [Benda, B. 44, 2450].

4-Acetamino-8-methylphenyl-arsinsäures Natrium,
 $C_6H_4O.NH.C_6H_4(OH)_2AsO_2HN_2$,
kristallisiert aus 50%igem Alkohol mit 5 Mol. Kristallwasser, aus rein wäßriger

⁷⁾ Vgl. Zerkff, O. 08, I, 1182.

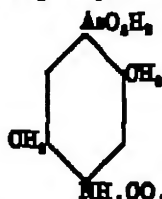
Lösung mit $7H_2O$ [Pyman, Reynolds, Soc. 88, 1181]. Das Salz führt in der englischen, biologisch-medizinischen Literatur den Namen „Orsudan“.

4-Acetamino-2-methylphenyl-arsinsäure,



Zur Darstellung erwärmt man 4-Amino-2-methylphenylarsinsäure (50 g) mit Essigsäureanhydrid (100 ccm) und ein wenig (2,5 ccm) konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung und gießt hierauf in ein Gemisch aus Eis und wässriger Salzsäure. Nach 15stündigem Stehen wird das abgeschiedene Produkt abgeseigt, gewaschen und getrocknet. Die Säure kristallisiert aus Wasser, worin sie leichter löslich ist als die isomere 3-Methylverbindung, in dicken, sehr regelmäßigen Prismen. Färbt sich von 240° ab dunkel, ist aber bei 250° noch nicht völlig zersetzt [Bonds, Kahn, B. 41, 1977].

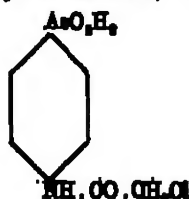
4-Acetamino-2,5-dimethylphenyl-arsinsäure,



Darstellung analog derjenigen der Acetarsaniläure aus 4-amino-2,5-dimethylphenyl-arsinsaurem Natrium (50 g) und Essigsäureanhydrid (100 ccm). Darte Prismen und Säulen aus Wasser. Beim Erhitzen tritt von 240° ab Bräunung ein, um 278° erfolgt Zersetzung unter Aufschäumen [Bonds, Kahn, B. 41, 1977].

Weitere Acylderivate der p-Aminophenylarsinsäure,

4-Chloracetyl-amino-phenylarsinsäure, α -Chloracetarsaniläure,



Arsaniläure (51 g) wird mit Chloracetylchlorid (22,5 g) gleichmäßig durchtränkt und angewärmt, bis unter Aufheizen alles in Lösung geht. Man kühlt man schnell ab und verrührt mit Wasser. Das abgeschiedene Produkt wird zur Reinigung aus SodaLösung mit überschüssiger Salzsäure umgefällt [D.R.P. 191548, Cl. 08, I, 780].

4-n-Butyryl-amino-phenylarsinsäure, $AsO_3H_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCOO, C_4H_9$.

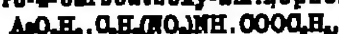
Arsaniläure (51 g) wird in wasserfreiem Pyridin (200 ccm) gelöst und unter Kühlung mit Natriumbutyrylchlorid (51 g) verestert. Nach etwa 16stündigem Stehen füllt man mit Äther und senkt den Ätherniederschlag durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Salzsäure, wobei die Butyryl-arsaniläure sich abscheidet. Sie entsteht auch durch Erhitzen von wasserfreiem Natriumarsenat mit Buttersäureanhydrid und Zerkleinern mit Wasser [D.R.P. 191548, Cl. 08, I, 780].

Ortho-Äthoxy-am-phenylarsinsäure, Urethan der Arsäniläure,



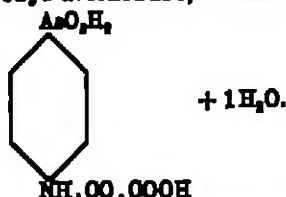
entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Arsäniläure bei Gegen-

wart von Natriumlange. Es bildet Nadeln, die bei 330—340° schmelzen. Durch Nitrieren liefert es 3-Nitro-4-carboäthoxy-aminophenylarsinsäure,



gelbliche Nadeln, wenig löslich in Wasser. Diese Nitroverbindung geht unter Abspaltung des Kohlenstoffrestes leicht in Nitroarsanilsäure über [D.R.P. 232879, Cl. 11, I, 1091].

4-Oxalyl-aminophenyl-arsinsäure, Oxanil-arsinsäure



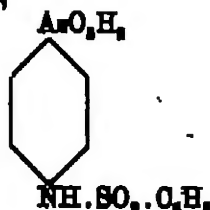
Zur Darstellung versäurte man Arsanilsäure oder deren Natriumsalz, sei es das wasserfreie oder das kristallwasserhaltige, mit überschüssiger kristallisierter Oxalsäure. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, gut durchgerührt und mit Salzsäure versetzt; hierauf saugt man die abgewaschene rohe Oxanilarsinsäure ab, kocht sie in Natriumlange und füllt mit überschüssiger Salzsäure wieder an. Dieses Produkt ist praktisch rein; aus 50%iger Essigsäure kristallisiert es in mikroskopischen, kurzen Prismen, die bei 98° ihr Molekül Kristallwasser verlieren, im übrigen aber sich bis 300° nicht verändern. Die Säure ist löslich in heißem Wasser und in Methylalkohol, weniger in Alkohol und Essenzig, nicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, wässrigen Mineralsäuren. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich [Berthelm, B. 44, 3094; D.R.P. 206087, Cl. 9, I, 948; D.R.P. 231909, Cl. 11, I, 937]. Durch Nitrieren der Oxanilarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht 3-Nitrooxanil-arsinsäure (sehr farblos, kurze Prismen) und aus dieser durch Abspaltung des Oxalsäurerestes die technisch wichtige Nitroarsanilsäure (s. d.) [Berthelm, Bd. 44, 3095; D.R.P. 231909, Cl. 11, I, 937].

4-Malonyl-aminophenylarsinsäure.

Man erhitzt Arsanilsäure mit Malonsäureäthylester unter Rückfluß, bis die Säure in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Aether fraktioniert gefällt. Eine Konstitutionsformel findet sich für das Produkt nicht angegeben [D.R.P. 191548, Cl. 9, I, 780].

4-Benzolsulfonyl-aminophenylarsinsäure.

Benzolsulfonyl-arsanilsäure,

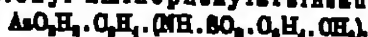


kann aus Arsanilsäure und Benzolsulfochlorid nach Schöten-Baumann bereitet werden, wobei man aber statt Natriumlange zweckmäßig Soda anwendet⁷⁾. Das Natriumsalz der Benzolsulfonylarsanilsäure, auch „Hectin(e)“ genannt, ist speziell von französischen Aerzten als Ersatz für Atoxyl gegen Syphilis angewandt worden. Es kann aber

⁷⁾ Ann. d. Verl.

nicht als eine Verbesserung des Atoxyls angesprochen werden, da es wie dieses schädliche Nebenwirkungen, z. B. Taubheit, nach sich ziehen kann. — Hierher gehört auch das „Hectargyre“, das eine Kombination von Hectin mit Quecksilber (benzolsulfonyl-arsanilsaures Quecksilber?) sein soll [O. 09, II, 1584]. Ueber Arsenausscheidung nach Behandlung mit Hectin vgl. Blumenthal, Navassart, O. 11, II, 296; Bongrand, O. 12, I, 274.

4-p-Toluolsulfonyl-aminophenylarsinsäure,



Darstellung aus Arsaniläure und p-Toluolsulfochlorid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion; sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien [Little, Cohen, Morgan, Soc. 92, 1489].

4-Benzoylamino-phenylarsinsäure,



Aus Arsaniläure und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann; das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Produkt wird durch Auskochen mit Alkohol von Benzoesäure befreit [D.R.P. 191548; O. 68, I, 790].

4-Phthalylamino-phenylarsinsäure,

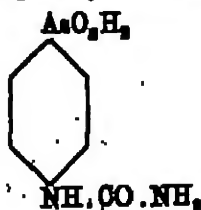


Aus Arsaniläure und Phthalylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge. Es reagiert nur die eine $\cdot\text{CO} \cdot \text{Cl}$ -Gruppe mit der Arsaniläure, während die andere nur Carboxylgruppe hydrolysiert wird [D.R.P. 191548; O. 68, I, 790].

c) Harnstoffabkömmlinge der 4-Aminoaryl-arsinsäuren.

Die Arsaniläure und ihre Homologen lassen sich nach den bekannten Methoden in Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Derivate überführen. Diese sind meist gut kristallisierende Körper, leicht löslich in alkalischen Medien, aber schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren, eine Eigenschaft, die ihre Trennung von den stärker basischen Aminoarylarsinsäuren gestattet und die hier besonders wichtig ist, weil die Bildung der Harnstoffe aus den Aminosäuren meist nicht quantitativ verläuft.

4-Carbamino-phenyl-arsinsäure.



Zu einer Lösung von arsanilsaurem Natrium (1 Mol.) in Wasser gibt man Kaliumcyanat in starkem Ueberschuß (8 Mol.) und fügt nach dessen Auflösung Essigsäure (4 Mol.) hinzu. Man läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und übersättigt dann mit Salzsäure.

Die — nötigenfalls mittels Impfen — abgeschiedene Carbamino-phenyl-arsinsäure wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet [D.R.P. 218155, Cl. 09, II, 1025].

Ganz analog verläuft die Darstellung der

4-Carbamino-3-methylphenyl-arsinsäure,



aus 4-Amino-3-methylphenylarsinsäure [loc. cit.].

4-Thiocarbamino-phenylarsinsäure, $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)$.

Im wässrigen Rhodanwasserstofflösung, dargestellt durch Vermischen einer Rhodankaliumlösung mit der berechneten Menge Salzsäure, fügt man so lange Arseniklösung, als diese sich auflöst. Nun wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand in gleicher Weise noch 2 Stunden weiter erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, kocht mit Natronlauge aus und fällt das Produkt durch Eingießen des alkalischen Auszuges in überschüssige, wässrige Salzsäure [loc. cit.].

4-Methylcarbamino-phenylarsinsäure, $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_3)$.

Man lagert Methylisocyanat, CH_3NCO , an Arseniklösung an, indem man eine wässrige Lösung des Natriumsalzes in der Kälte mit dem Reagens versetzt und 12 Stunden stehen läßt. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure scheidet sich das Harnstoffderivat ab, während unveränderte Arseniklösung in Lösung bleibt [loc. cit.].

4-Phenylcarbamino-phenylarsinsäure, $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$.

Eine wässrige Lösung von arseniksaurem Natrium bleibt mit Phenylisocyanat unter häufigem Schütteln 12 Stunden bei niedriger Temperatur stehen. Hierauf wird mit Äther extrahiert, vom Ungelösten abfiltriert und der Äther abgehoben. Durch Uebermühen der wässrigen Schicht mit Salzsäure fällt das Produkt aus. Weitere Mengen werden erhalten durch Ausziehen des Ungelösten mit verdünnter warmer Sodablösung, Filtrieren und Auswaschen [loc. cit.].

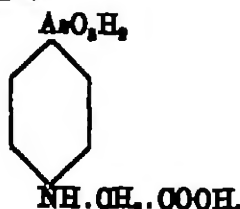
System. Diphenylharnstoff-p,p'-diarsinsäure,



Man behandelt eine wässrige Lösung von arseniksaurem Natrium unter guter Kühlung und energischem Rühren mit einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol. Der entstehende dicke Brei wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Zur Trennung von beigemischter Arseniklösung läßt man in Soda und fällt mit überschüssiger Salzsäure [D.R.P. 191548, Cl. 08, I, 780].

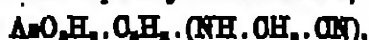
η) Amino-aryl-arsin-o-essigsäuren, Arylglycin-arsinsäuren.

p-Phenylglycinarsinsäure



Diese Verbindung kann auf zwei Wegen erhalten werden [D.R.P. 204684, Cl. 09, I, 284].

1. Man erwärmt Arsaniläure (7 Teile) mit Cyannatrium (2 Teile), Formaldehyd (2,2 Teile des 40 %igen Präparates) und Wasser (85 Teile) ein bis zwei Stunden im geschlossenen Gefäß im Wasserbade. Nach dem Erkalten versetzt man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure; es scheiden sich Kriställchen ab, die das Nitril der Phenylglycinarinsäure, die α -Cyanmethyl-aminophenyl-arsinsäure,



darstellen. Dieses Nitril ist sowohl in wässriger Salzsäure als auch in Alkalien löslich. Durch Kochen mit Natriumlange wird es zu Phenylglycin-arsinsäure versetzt.

2. Man kocht eine wässrige Lösung von arsaniläurem Natrium mit überschüssiger (2 Mol.) Chloressigsäure mehrere Stunden unter Rückfluß und übersättigt hierauf schwachmäßig mit Salzsäure. Beim Stehen kristallisiert dann die Phenylglycinarinsäure aus, während unveränderte Arsaniläure in Lösung bleibt.

Die Phenylglycinarinsäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, sowie in alkalischen Medien. In starker Salzsäure ist sie leicht, in verdünnter schwer löslich. Sie stellt das Ausgangsmaterial dar für die Bereitung des biologisch sehr interessanten Arseno-phenylglycins (s. d.), in welches sie durch energische Reduktionen übergeht.

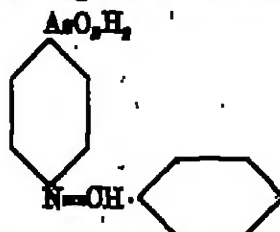
α -Tolylglycin-p-arsinsäure,



entsteht analog Bildungsweise 2 der Phenylglycin-arsinsäure durch Umsetzung von 4-Amino-8-methylphenyl-arsinsäure mit Chloressigsäure. Das Produkt ist löslich in Alkalien, heißem Wasser, Alkohol, schwer löslich in Salzsäure und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 220° [D.R.P. 212205, Cl. 09, II, 485].

3) Azomethinverbindungen der p-Amino-phenylarsinsäure.

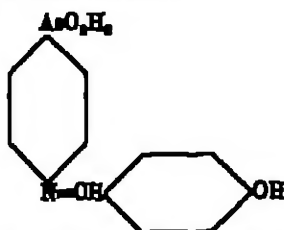
Arsaniläure (und ihre Homologen) kondensieren sich leicht mit Aldehyden, insbesondere denjenigen der aromatischen Reihe, zu Azomethinverbindungen der allgemeinen Formel:



Man arbeitet in der Weise, daß man die Komponenten zusammenschüttelt oder aber in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung aufeinander wirken läßt, eventuell bei Gegenwart von Kondensationsmitteln. Wird

als ein solches Mineralsäure verwandt, so entstehen häufig statt der freien Azomethinverbindungen deren mineral-säure Salze [D.R.P. 198549, Cl. 08, I, 999].

p-Oxybenzyliden-arsanilsäure,

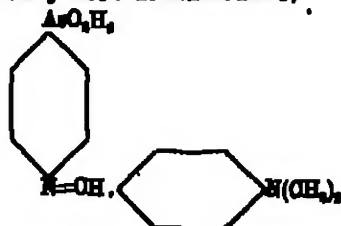


Molekulare Mengen der Komponenten werden bei 140–150° zusammen-geschmolzen. Die erhaltene Schmelze kocht man mit Alkohol aus und erhält das Kondensationsprodukt als gelbes, in Äther unlösliches, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Kristallpulver. In kochendem Wasser löst sich der Körper auf unter Zerfall in die Komponenten, beim Erhitzen der Flüssigkeit findet Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte statt, so daß das Kondensationsprodukt sich wieder abscheidet. Mit Mineralsäuren bildet die Verbindung Salze, z. B. das salzsäure Salz,



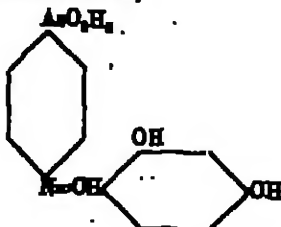
Diese Salze werden direkt erhalten, wenn man Arsanilsäure und p-Oxybenzylidenaldehyd in konzentrierter, wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart der entsprechenden Säure kondensiert. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt und in Wasser leichter löslich als die freie Azomethinverbindung. Infolge Anwesenheit des Arsanilursäurerestes sind alle diese Körper in Soda leicht löslich; durch konzentrierte Alkalien werden sie hydrolytisch gespalten [loc. cit.].

p-Dimethylamino-benzyliden-arsanilsäure,



Diese Substanz zeigt ähnliche Verhältnisse wie die p-Oxybenzylidenverbindung und wird in analoger Weise erhalten durch Verschmelzen von p-Dimethylamino-benzylaldehyd mit Arsanilsäure oder durch Zusammenbringen der Komponenten in wäßrig-mineral-säurer (am besten salzsäurer) Lösung. Die freie Azomethinverbindung sowie ihre Salze sind orangefarb gefärbt [loc. cit.].

Di-oxybenzyliden-arsanilsäure,

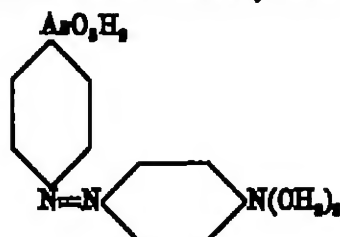


entsteht durch Kondensation von Benzoylaldehyd mit Arsanilsäure in derselben Weise wie die vorherbeschriebenen Anomalinverbindungen und bildet ein lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver [loc. cit.].

c) Azofarbstoffe aus p-Amino-aryl-arsinsäuren.

Auf die glatte und leichte Diazotierbarkeit der Arsanilsäure und ihrer Homologen ist bereits mehrfach hingewiesen worden. Die in üblicher Weise erhaltenen Diazo-aryl-arsinsäuren sind zu Kupplungsreaktionen sehr geeignet, und zwar lassen sich zur Azofarbstoffbildung die mannigfaltigsten Komponenten, aromatische Basen, Phenole, ihre verschiedenen Substitutionsprodukte und ferner auch solche Verbindungen heranziehen, die, wie Acetamidester und Dihydroresorcin, sog. saure Methylengruppen enthalten. Je nach der Art der Komponente vollzieht sich die Kupplung in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Die gebildeten Farbstoffe fallen entweder direkt aus oder sie können durch Ansäuern gefällt werden, zum Teil endlich werden sie durch Ausfällen isoliert. Manche dieser Azofarbstoffe sind in starken Säuren löslich, alle aber, auch diejenigen, die mit rein basischen Komponenten (wie z. B. β -Naphthylamin) hergestellt sind, lösen sich infolge der Anwesenheit des Arsensäurerestes in Alkalien klar auf, sie bilden wasserlösliche Alkalisalze, die auch in fester Form isoliert werden können [Ehrlich, Berthelm, B. 40, 3294; D.R.P. 205449, O. 69, I, 600].

Benzolarsinsäure-azo-Dimethylanilin,

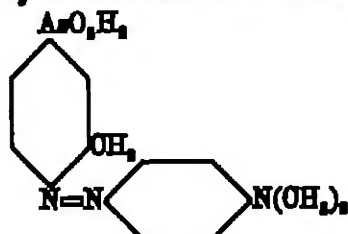


Arsanilsäure wird diazotiert und in salzsaurer Lösung mit Dimethylanilin gekuppelt. Nach mehreren Stunden fällt man den Farbstoff durch Zugabe von überschüssigem Natriumacetat. Zur Reinigung verwandelt man ihn in sein Mononatriumsalz (s. d.) und regeneriert ihn daraus durch Säure. Er bildet ein rotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

Das Mononatriumsalz, $C_{14}H_{14}N_2AsO_2 \cdot HNa + 5\frac{1}{2} H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig löslich und kristallisiert aus heißem Wasser in roten Tafeln.

Das Dinatriumsalz, $C_{14}H_{14}N_2AsO_2 \cdot Na_2 + 6 H_2O$, entsteht aus dem Mononatriumsalz durch Lösen in 1 Mol Natrium und Fällen der stark konzentrierten Lösung mit Alkohol. Rotes Pulver, löslich in 8 Teilen kaltem Wasser [Barrowcliff, Pymen, Remfry, Soc. 93, 1898].

8-Methylphenylarsinsäure-azo-Dimethylanilin,

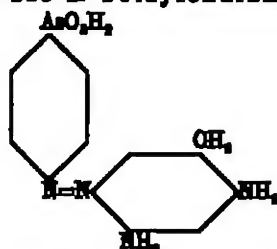


Diazotierte 4-Amino-8-methylphenyl-arsinsäure wird mit Dimethylanilin sauer gekuppelt. Nach einstündigem Stehen wird der Farbstoff durch Neutralisieren mit Soda abgeschieden; die Reinigung erfolgt über das Mononatriumsalz.

Mononatriumsalz, $C_{12}H_{13}N_2AsO_2Na + 5H_2O$, entsteht durch Auflösen der roten Farbstoffsäure in Natronlauge und Fällen durch Einleiten von Kohlensäure. Rotes, kristallinisches Pulver, mäßig leicht löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Wasser.

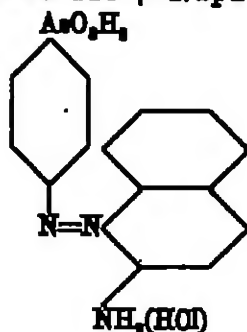
Dinatriumsalz, $C_{12}H_{13}N_2AsO_2Na_2 + 4H_2O$, aus der konzentrierten, wässrigen Lösung mit Alkohol gefällt, bildet ein rotes Pulver, löslich in 8 Teilen kaltem Wasser [Bac. 98, 1899].

Benzolarsinsäure-azo-m-Toluyldiamin,



Dieser Farbstoff entsteht als dunkelroter Niederschlag, wenn man diazotierte Arsensäure mit m-Toluyldiamin in schwach saurer Lösung kuppelt. Zur Reinigung wird er in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt [D.R.P. 208 449, Cl. 69, I, 600]. Dasselbe Substanz wird erhalten, wenn man 4-Nitrosophenyl-arsinsäure (s. d.) nach der Reaktion von Bamberger [B. 28, 1918] mit Hydroxylamin zum Antidiazot kondensiert und letzteres mit m-Toluyldiamin kuppelt [Karrer, B. 45, 2300 E].

Benzolarsinsäure-azo-β-Naphthylamin,



Diazotierte Arsaniläure wird in salzsaurer Lösung mit β -Naphthylamin gekuppelt. Der Farbstoff fällt sofort als roter, kristallinischer Niederschlag aus; er ist in Soda mit tiefroter Farbe spielend löslich [Bährlich, Berthelm, B. 40, 8297]. Nimmt man die Kupplung bei Gegenwart von Natriumacetat vor, so entsteht die salzsäurefreie Verbindung. Die Bildung dieses Farbstoffs haben Lockemann und Paucke [C. 68, II, 1542; vgl. auch C. 69, I, 949] benutzt, um im Harn von Patienten, die mit Natriumarsenit (Atoxyl) behandelt waren, das letztere nachzuweisen und abzuscheiden; durch Wägung des Farbstoffniederschlags, besser durch Bestimmung seines Arsengehaltes, ließ sich die Methode zu einer quantitativen aneignen.

Benzolsarsinsäure-azo-Phenol, $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Diazotierte Arsaniläure wird mit Phenol in natronalkalischer Lösung gekuppelt. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird der Farbstoff abgeschieden; die Reinigung erfolgt über das Mononatriumsalz. Er bildet dann ein hellrotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien.

Mononatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{AsO}_2\text{HNa} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Entsteht durch Auflösen der rohen Farbstoffsäure in 2 Mol. Natronlauge und Sättigen mit Kohlensäure. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in gelben Tafeln ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem wenig löslich sind.

Dinatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{AsO}_2\text{Na}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Darstellung aus dem Mononatriumsalz durch Lösen in 1 Mol. Natron, Konzentrieren und Fällen mit Alkohol; leicht löslich in kaltem Wasser [Boc. 93, 1896].

8-Methylphenylarsinsäure-azo-phenol,
 $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

4-Amino-8-methylphenylarsinsäure wird diazotiert und natronalkalisch mit Phenol gekuppelt. Durch Mischen von Kohlensäure in die Lösung fällt das Mononatriumsalz aus, aus dem man durch Lösen in heißem Wasser und Ansäuern mit Essigsäure die freie Farbstoffsäure als kristallinischen Niederschlag erhält.

Das schon erwähnte Mononatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{AsO}_2\text{HNa} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem mäßig löslich und kristallisiert daraus in Blättchen.

Das Dinatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{AsO}_2\text{Na}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem Mononatriumsalz durch Lösen in der berechneten Menge Natronlauge und Fällen mit Alkohol. Löslich in 8 Teilen kaltem Wasser [Boc. 93, 1896].

Benzolsarsinsäure-azo- β -Naphthol, $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$.

Diazotierte Arsaniläure wird natronalkalisch mit β -Naphthol gekuppelt und der Farbstoff durch Salzsäure abgeschieden. Die Reinigung erfolgt über das Mononatriumsalz.

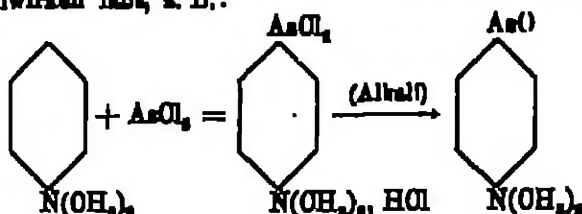
Mononatriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONa} \cdot \text{AsO}_2\text{HNa} + 5\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Fällen einer Lösung des rohen Farbstoffs in 2 Mol. Alkali mit Kohlensäure erhalten; es ist auch in heißem Wasser nur wenig löslich.

Dinatriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONa} \cdot \text{AsO}_2\text{Na}_2 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, dunkelrotes Pulver, leicht löslich in Wasser [Boc. 93, 1897].

Weiteres über AzoFarbstoff-arsinsäuren, sowie über mittels Arsaniläure hergestellte Di- und PolyanazoFarbstoffe siehe D.R.P. 212018, C. 68, II, 487; D.R.P. 212304, C. 68, II, 769; D.R.P. 212322, C. 68, II, 2104; D.R.P. 222028, C. 10; I, 2001.

a) Alkylierte p-Amino-aryl-arsinsäuren.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann man die fertigen Amino-aryl-arsinsäuren alkylieren. Ein anderer Weg erscheint jedoch, soweit es sich um Glieder der *para*-Reihe handelt, einfacher. Wie früher gezeigt, lassen sich Alkylamino-aryl-arsinoxyde (s. d.) durch direkte Synthese leicht erhalten, indem man Arsentrichlorid auf alkylierte Arylamine einwirken läßt, z. B.:



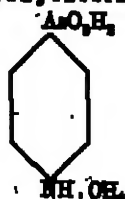
Die bequemste Darstellungsweise der alkylierten p-Amino-aryl-arsinsäuren besteht daher in der Oxydation der entsprechenden, leicht zugänglichen Arsinoxyde:



Diese Oxydation ist früher in wäßriger Lösung bzw. Suspension mittels roten Quecksilberoxydes bewerkstelligt worden [Michaelis, A. 280, 295; 825]. Die Ansbeuten waren jedoch bei diesem Verfahren nur geringe. Weit glatter verläuft der Prozeß, wenn man die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge vornimmt [Michaelis, B. 41, 1514; D.R.P. 200066, O. 08, II, 800]. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure kann dann die gebildete Arsinsäure abgeschieden werden; in anderen Fällen, namentlich wenn die Arsinsäure leicht löslich ist, versetzt man mit der zur Bindung des Alkalis gerade erforderlichen Menge Salzsäure, dampft zur Trockne und entsiebt dem Rückstand das Reaktionsprodukt mit einem passenden Lösungsmittel, meist Alkohol.

Die alkylierten Amino-aryl-arsinsäuren sind gut kristallisierende Substanzen, die in Alkalien und Mineralsäuren, und zwar bereits in verdünnten, leicht löslich sind.

4-Monomethylamino-phenylarsinsäure



Darstellung durch Oxydation des 4-Methylamino-phenylarsinoxyds (s. d.) mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natronlauge. Zur Isolierung macht man

schwach sauer, dampft zur Trockne, extrahiert mit absolutem Alkohol und fällt mit Petroläther. Schmale Nadeln, die häufig wie Nadeln aussehen; leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, kalter verdünnter Essigsäure. Die Säure zersetzt sich bei 190° unter Schwärzung und Aufschäumen [Mrooskowski, Diss., Rostock 1910, S. 80]. Die neutralisierte wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag des Silbersulfates, $\text{OH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Ag}_2$; dasselbe bildet ein weißes, kristallinches Pulver, löslich in Ammoniak, sowie in Salpetersäure, das sich am Lichte dunkel färbt.

4-Dimethylamino-phenylarsinsäure, $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OH}_2)_2$.

Man oxydiert 4-Dimethylamino-phenyl-arsinoyd in wässriger Suspension mit rotem Quecksilberoxyd; aus dem eingedampften Filtrat kristallisiert die Säure rein aus, aber nur in geringer Menge [Michaelis, A. 229, 226]. Eine weit bessere Ausbeute erzielt man durch Behandeln des Arsinoxyds mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Alkali; nach vollkommener Oxydation wird die Arsinsäure durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Es ist nicht einmal nötig, von reinem, isoliertem Arsinoxyd auszugehen. Man gießt einfach das durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Ammoniumtrichlorid erhaltene rohe Dimethylaminophenyltrichlorarsin (s. d.) in Natriolauge, sofort unverändertes Dimethylanilin durch Ansäuern mit Petroläther, oxydiert die alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffperoxyd und fällt mit Essigsäure. Kräftlich entsteht Dimethylaminophenylarsinsäure auch durch Erhitzen von Arsinsäure mit Dimethylanilin [Michaelis, B. 41, 1814—1815; D.R.P. 200065, Cl. 68, II, 200].


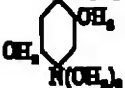
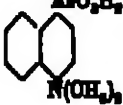
Die Dimethylamino-phenylarsinsäure bildet lange schmale Nadeln, die häufig wie Nadeln aussehen und sich beim Erhitzen unter Schwärzung zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, leichter in den heißen Flüssigkeiten, noch leichter in heißer verdünnter Essigsäure, aus der sie besonders gut kristallisiert; sie ist ferner leicht löslich in Alkalien und in Mineralsäuren.

Das Mononatriumsalz, $(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus einer Lösung der Säure in Wasser und der berechneten Menge Soda in glänzenden Nadeln [M., loc. cit.].

Wätere Dialkylamino-aryl-arsinsäuren.

Tabelle 11.

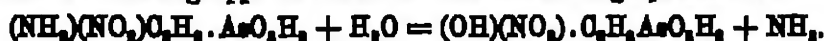
Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
4-Dimethylamino-2-brom-phenylarsinsäure $\begin{array}{c} \text{AsO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \\ \\ \text{N}(\text{OH}_2)_2 \end{array}$	Zsm. bei 226°	Aus dem Arsinoxyd durch Oxydation mit H_2O_2 oder besser mit H_2O_2 bei Gegenwart von Alkali	Mrooskowski, Diss., Rostock 1910, S. 87
4-Dimethylamino-8-methylphenylarsinsäure $\begin{array}{c} \text{AsO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}(\text{OH}_2)_2 \end{array}$	Zsm. bei 179°	Analog	Michaelis, A. 229, 226; Mrooskowski, Diss., S. 54

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
4-Dimethylamino-2-methyl-7-nitro-phenylarsinsäure $(\text{OH})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{NO}_2) \cdot$ $[\text{AsO}_2\text{H}_2]$	Zers. bei 208°	Durch Erhitzen von 4-Dimethyl-amino- 2-methyl-phenylarsin- säure mit HNO_3 (D 1, 9) auf 180° im Rohr	Mroczkowski, Diss., S. 55
4-Dimethylamino-2-methyl-phenylarsinsäure AsO_2H_2  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Zers. bei 228°	Aus dem Arsinocryd durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart von Alkali	Ebenda, S. 48
4-Dimethylamino-2-methyl-7-nitro-phenylarsinsäure $(\text{OH})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{NO}_2) \cdot$ $[\text{AsO}_2\text{H}_2]$	Verpufft	Aus der 4-Dimethyl- amino-2-methyl-phenyl- arsinsäure durch Er- hitzen mit HNO_3 (D 1, 9) im Rohr auf 150°	Ebenda, S. 49
4-Dimethylamino-2,5-dimethyl-phenylarsinsäure AsO_2H_2  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Zers. bei 216°	Aus dem Arsinocryd durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart von Alkali	Ebenda, S. 60
2-Dimethylamino-naphthyl-9-arsinsäure $(\text{OH})_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$	Zers. bei 209°	Analog	Ebenda, S. 67
4-Dimethylamino-naphthyl-arsinsäure AsO_2H_2  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Zers. bei 192°	Analog	Ebenda, S. 64

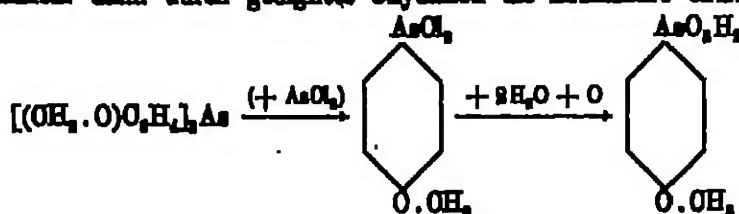
1) Oxy-aryl-arsinsäuren (Phenol-arsinsäuren).

Wie die Amino-aryl-arsinsäuren, so können auch gewisse Oxy-aryl-arsinsäuren durch die direkte Synthese der Arsenierung erhalten werden: man erhitzt das entsprechende Phenol mit Arsensäure, je nach Umständen auf 140—170° und isoliert aus der Schmelze die gebildete Arsinsäure in geeigneter Weise [D.R.P. 205 616, O. 09, I, 607]. Der Arsensäurerest tritt in die *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe: es folgt dies unter anderem daraus, daß die durch Arsenierung von Phenol gebildete Phenolarsinsäure identisch ist mit derjenigen, die man aus der *para*-Aminophenylarsinsäure in gleich zu besprechender Weise erhält.

Häufiger als durch Arsenierung stellt man die Oxy-aryl-arsinsäuren aus den entsprechenden Amino-aryl-arsinsäuren dar. Wie mehrfach erwähnt, lassen diese sich glatt diazotieren; es gelingt nun in vielen Fällen¹⁾, die Diazo-aryl-arsinsäuren durch „Verkochen“ in wässriger, salz- oder schwefelsaurer Lösung in Phenol-arsinsäuren überzuführen. Diese kristallisieren beim Erkalten der — nötigenfalls eingedampften — Flüssigkeit aus; andernfalls isoliert man sie in Form geeigneter Salze oder derart, daß man die (salzsaure) Lösung zur Trockne bringt und die Arsinsäure mit einem Lösungsmittel extrahiert. — In gewissen Fällen ist auch die Aminogruppe der Amino-aryl-arsinsäuren leicht beweglich, z. B. wenn Nitrogruppen zu ihr in *ortho*- (oder *para*-) Stellung stehen; derartige Amino-arsinsäuren gehen durch bloßes Erwärmen mit Alkalilauge in die entsprechenden Oxyssäuren über, wobei die Amidogruppe in Form von Ammoniak abgespalten wird:



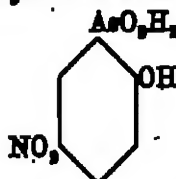
Endlich ist es bekannt, daß die Phenoläther in ihrem Verhalten den Kohlenwasserstoffen nahestehen. Daher können Arsinsäuren der Phenoläther nach den gleichen Methoden erhalten werden, wie die Arsinsäuren mit Kohlenwasserstoffrest (s. d.). Man geht also vom tertiären Arsin aus und verwandelt es in das primäre Chlorarsin, aus welchem dann durch geeignete Oxydation die Arsinsäure entsteht:



Ortho-Beihe

($\text{AsO}_3\text{H}_2 : \text{OH} = 1 : 2$).

2-Oxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure,



Man erwärmt 2-Amino-5-nitro-phenyl-arsinsäure (s. d.) mit starker Kalilauge auf 90—95°, wobei Ammoniak entwickelt wird. Die Operation gilt als beendet, wenn Diazotierungs- und Kupplungsvermögen der Flüssigkeit verschwunden sind. Durch passende Neutralisation mit Salz-

¹⁾ Nicht in allen; vgl. das Verhalten der halogenierten p-Amino-phenyl-arsinsäuren.

säure läßt sich das Reaktionsprodukt als Monokaliumsalz, oder aber, durch Zugabe von mehr Salzsäure, als freie Säure isolieren, die sich aus Wasser in diamantglänzenden, hell bernsteingelben, derben Kristallen anscheidet¹⁾. Diese sind schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Äther. In alkalischen Mitteln lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Sm. 247—248° unter Zersetzung. Wird die Verbindung durchgreifend reduziert, z. B. mit Natriumhydrosulfit, so entsteht, unter gleichzeitigem Uebergang des Arsensäurerestes in die Arseno- und der Nitrogruppe in die Aminogruppe, 2,8'-Dioxy-5,5'-diamino-arsenobenzol (s. d.), dessen Dichlorhydrat isomer ist mit dem Heilmittel Salvarsan (Benda, B. 44, 3295—3297).

Monokaliumsalz, $(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{HK} + \text{H}_2\text{O}$. Bildung siehe oben. Kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in kaum gefärbten Nadeln oder Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen.

Dikaliumsalz, $(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{K}_2$. Man löst das Monokaliumsalz in der erforderlichen Menge Kalilauge und füllt mit Alkohol; gelbe, verfilzte Nadeln [loc. cit.].

2-Oxy-2,5-dinitro-phenyl-arsinsäure, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{AsO}_2\text{H}_2$.

Zur Darstellung nitrirt man 2-Oxy-5-nitro-phenylarsin säure mit Salpeterschwefelsäure bei niedriger Temperatur und gießt dann auf Eis. Die nach Magerum stehen angeschiedene Dinitrosäure wird aus heißem Wasser umkristallisiert und schmilzt dann bei 237°. Ihre Lösung in Lauge ist noch weit intensiver (bis orange) gefärbt, als die der Mononitro-Verbindung; sie unterscheidet sich von der letzteren außerdem in charakteristischer Weise dadurch, daß sie durch Zusatz von wenig Hydrosulfit sich umschmelzt tiefrot färbt (Bildung der Nitro-amino-oxyverbindung?) und erst bei Zusatz von überschüssigem Hydrosulfit beim Erwärmen heller wird, während die Mononitro-Verbindung fast sofort entfärbt wird und die erwähnte Farb-reaktion nicht gibt²⁾ [Benda, B. 44, 3296]. (Vgl. das analoge Verhalten der isomeren 4-Oxy-5,8-dinitro-phenylarsinsäure im Vergleich zur 4-Oxy-5-nitro-phenylarsinsäure).

Para- Reihe

$(\text{AsO}_2\text{H}_2 : \text{OH} = 1 : 4)$.

4-Oxyphenyl-arsinsäure, Phenol-p-arsinsäure,



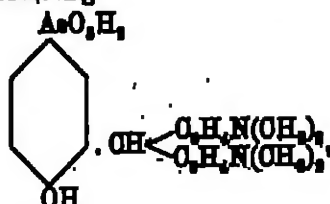
Die Arsenierung des Phenols verläuft derart, daß man molekulare Mengen von Phenol und Arsensäure mehrere Stunden unter Röhren und Rückfluß auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf-

¹⁾ Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diametriertes Nitro-aminophenol $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH}:\text{NO}_2=1:2:5)$ [D.R.P. 250 254, C. 18, II, 693].

genommen, vom Ungelösten abfiltriert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Dem Rückstand entzieht man die Arsinsäure durch Aceton und reinigt sie durch Kristallisation aus Mieswig [D.R.P. 205 616, O. 09, I, 807]. — Bequemer ist die Darstellung aus Arsanilsäure. Diese wird in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol. Natriumnitrit diazotiert und die nötigenfalls filtrierte Diazolösung bei ca. 70° verkocht. Zweckmäßig isoliert man das Reaktionsprodukt in Form des gut kristallisierenden Mononatriumsalzes; zu diesem Ende fällt man aus der heißen Lösung die Schwefelsäure mittels Bariumcarbonat, saugt vom Bariumsulfat ab, versetzt das Filtrat, falls es bariumhaltig ist, mit ein wenig Natriumsulfat und engt unter Zusatz von Tierkohle zur Kristallisation ein [Berthelm, B. 41, 1854; D.R.P. 205 449, O. 09, I, 600; D.R.P. 228 706, O. 10, II, 517]. Man kann auch in salzsaurer Lösung diazotieren, die Lösung zur Trockne dampfen und aus dem Rückstande die freie Phenolarsinsäure durch Extraktion mit Aceton gewinnen [Barrowcliff, Pyman, Remfry, Soc. 98, 1895¹⁾].

Die p-Oxyphenylarsinsäure kristallisiert in Prismen, die bei 173 bis 174° schmelzen [Soc. 98, 1895 ist 170—174° angegeben]. Sie sind auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, weniger in kaltem Aceton; in Aether und Mesitylster lösen sie sich nur sehr wenig.

Die wäßrige Lösung der Phenol-arsinsäure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; auf Zusatz von Bromwasser entsteht unter Abstoßung des Arsensäurerestes Tribromphenol. Versucht man, Diazoverbindungen mit Phenol-arsinsäure zu kuppeln, so tritt die Azogruppe in *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe unter Abspaltung des Arsensäurerestes; dieses Verhalten, das dem der p-Oxybenzoesäure entspricht, ist um so auffälliger, als andererseits die Oxyphenylarsinsäure sich mit Tetramethyl-diamino-benzhydrol glatt kondensieren läßt zu der Leukoverbindung



die dann weiter zum Farbstoff oxydiert werden kann [Benda, B. 44, 8449].

Mononatriumsalz, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{HN}a$. Darstellung aus Arsanilsäure siehe oben. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; es bildet dann verfilzte, weiße Nadelchen, die sich in Wasser

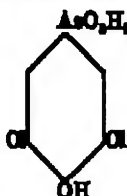
¹⁾ Eine weitere Darstellungsmethode besteht in der Einwirkung von Natriumarsenit auf Diazotiertes p-Aminophenol [D.R.P.-250 264, O. 14, II, 888].

Berthelm, Handb. d. organ. Chem. Arsenverbindungen.

leicht mit neutraler Reaktion lösen und meist $2\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser enthalten. Durch Trocknen bei 100° wird das wasserfreie Salz erhalten [Berthelm, B. 41, 1854].

Die Atomgruppierung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{As}$ ist biologisch wichtig geworden, weil sie nach Ehrlich eine gewisse spirilloxide Wirkung ausübt. Dies wurde die Veranlassung, zahlreiche Derivate der p-Oxyphenylarsinsäure und insbesondere deren Reduktionsprodukte herzustellen und biologisch zu erproben, um so eine Verbindung mit maximaler Wirkung auf die Parasiten, aber von minimaler Schädlichkeit für den infizierten Organismus herauszufinden. Ein solcher Stoff wurde schließlich in dem salzsauren 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol (Salvarsan) (s. d.) gefunden [vgl. Ehrlich, Berthelm, B. 45, 756].

8,8-Dichlor-4-oxy-phenylarsinsäure,

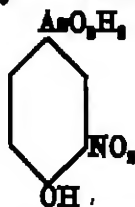


Man läßt Natriumhypochlorit auf 4-oxyphenylarsinaures Natrium einwirken. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt ein Gemisch aus der gechlorten Arsinsäure und Trichlorphenol aus, aus welchem Äther nur das letztere herauslöst. Die Säure bildet Prismen, die in Methylalkohol leicht, in Wasser wenig löslich sind und sich bis 200° nicht verändern [D.R.P. 225490, Cl. 11, II, 172—173]. Biologisches Verhalten: Ehrlich-Hata, Chemotherapie der Spirillose, S. 19.

8,8-Dibrom-4-oxyphenylarsinsäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_2 \cdot \text{AsO}_2\text{H}$, entsteht analog wie die Dichlorverbindung durch Behandeln von 4-oxyphenylarsinaurem Natrium mit Natriumhypobromit, Ansäuern mit Salzsäure und Ansäuern des nebenher gebildeten Tribromphenols mit Äther [loc. cit.].

8,8-Dijod-4-oxy-phenylarsinsäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{J})_2 \cdot \text{AsO}_2\text{H}$. Man behandelt p-Oxyphenylarsinsäure bei Wasserbadtemperatur mit wasserundem Jod, wie man es durch Wechselwirkung von Jodkalium mit Kaliumjodat bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält. Dabei scheidet sich die Dijod-oxy-phenylarsinsäure in quantitativer Ausbeute ab. Sie verändert sich nicht bis 200° , bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Abspaltung von Jod ein [loc. cit.].

8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure,



Diese Verbindung kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Entweder man geht von der p-Oxyphenyl-arsinsäure bzw. deren Mono-

natriumsalz aus, rührt dies unter Kühlung in konzentrierte Schwefelsäure ein und nitrirt mit der theoretischen Menge Salpetersäure bei 0°; beim Eingießen in Wasser kristallisiert dann die Nitrosäure aus [Benda, Berthelm, B. 44, 8446; D.R.P. 224958, O. 10, II, 701—702]. Oder man erhitzt die 8-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) mit starker Kalilauge auf dem Wasserbade, wobei die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird; die Reaktion ist beendet, wenn Diazotierungs- und Kupplungsvermögen der Masse verschwunden sind. Durch Verdünnen mit H₂O und fraktionierte Fällung mit Salzsäure läßt sich dann die Nitrophenol-arsinsäure abscheiden [Benda, B. 44, 8451; D.R.P. 235141, O. 11, II, 118].

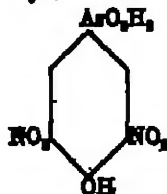
Die 8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure kristallisiert aus Wasser in fast weißen, Nadelartigen Gebilden oder in dicken, bernsteinfarbenen Prismen, die sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzen. Die Säure bildet mit Alkalien drei Reihen von Salzen, die man durch Lösen in der erforderlichen Menge Alkalilauge und Fällen mit Alkohol erhält. Das Mononatriumsalz ist hellgelb und reagiert sauer, das Dinatriumsalz ist orangefarben, von neutraler Reaktion, das Trinatriumsalz endlich, das auf Lackmus alkalisch, auf Phenolphthalein neutral reagiert, tritt in zwei Formen, einer orangefarbenen und einer roten (aci-) Form auf, die sich ineinander überführen lassen [Benda, Berthelm, loc. cit.].

Die Nitrophenol-arsinsäure ist ein technisch sehr wichtiges Produkt, denn bei energischer Reduktion geht sie in 3,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol, die Base des Heilmittels Salvaram, über [vgl. Ehrlich, Berthelm, B. 45, 787].

p-Toluolsulfosäure-ester der 4-Oxy-8-nitro-phenylarsinsäure,
 $(\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3, \text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{AsO}_3\text{H}_2$

Man behandelt Nitrophenolarsinsäure in sodaalkalischer Lösung mit p-Toluolsulfoclorid. Das mit Säure ausgefällte Rohprodukt enthält noch Ausgangsmaterial, von dem es durch geeignete Kristallisation aus sehr viel heißem Wasser getrennt wird. Hilberglanzende Blättchen, Sm. 171° nach vorherigem Erweichen. Der Ester wird sehr leicht verestert; in Bikarbonat löst er sich zwar farblos, in kohlensaurem Alkali aber sofort mit gelber Farbe, die alsbald gelbbraune wird und von einer alkalischen Lösung der freien Säure nicht zu unterscheiden ist.

8,8-Dinitro-4-oxy-phenylarsinsäure,



4-Oxyphenyl-arsinsäures Natrium wird in konzentrierte Schwefelsäure eingetrübt, worauf man mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure bei + 15 bis + 20° nitrirt. Nach dem Eingießen in Wasser kristallisiert die Dinitrosäure in Nadeln,

gelblichen, rautenförmigen Platten [Benda, Berthelm, B. 44, 8448; D.R.P. 224988, Cl. 10, II, 701—703]. Dieselbe Verbindung kann man auch aus der 3,5-Dinitro-4-amino-phenyl-arsinsäure erhalten, wenn man sie mit 10%iger Kalilauge schmilzt; die Aminogruppe wird dabei in Form von Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt [Benda, B. 45, 88].

Die Dinitrophenol-arsinsäure verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Ihre wässrige Lösung ist weit intensiver gefärbt als die der Mononitro-säure. Neben letzterer läßt sie sich dadurch erkennen, daß man zur alkalischen Lösung ein wenig Natriumhydrosulfid fügt; ein Farbumschlag nach Dunkelrot (Bildung von Nitro-amino-Verbindung?) zeigt die Anwesenheit von Dinitroverbindung an.

4-Acetoxy-phenylarsinsäure, $\text{CH}_3\text{COO.C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Phenol-arsinsäure wird mit Essigsäureanhydrid, dem ein wenig konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist, gekocht. Die ausgeschiedene Substanz wäscht man mit Äther und kristallisiert aus Aceton um. Man erhält Nadeln, die bis 250° nicht schmelzen. In kaltem Wasser sind sie sehr leicht löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton.

Das Mononatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O.C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{HNa} + 8\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind [Barrow-cliff, Pyman, Remfry, Soc. 98, 1896].

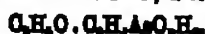
4-Methoxy-phenylarsinsäure, Anisylarsinsäure, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$. Man führt das 4-Methoxy-phenyldichlorarsin (s. d.), $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$, durch Chlor in das Tetrachlorid über und löst dieses in Wasser, oder man behandelt das Dichlorarsin gleich bei Gegenwart von Wasser mit Chlor; aus der Lösung kristallisiert dann beim Erhitzen die Anisyl-arsinsäure aus. Die so erhaltenen Präparate sind jedoch ein wenig Chlor-haltig; ein Chlor-freies Produkt erzielt man durch Oxydation des Dichlorarsins in Mäandrigläsung mit Wasserstoffsuperoxyd; die reine Verbindung schmilzt bei 205° . Das Silbersalz,



fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als weißer Niederschlag aus [Michaelis, Weiss, B. 20, 81; M., A. 290, 296].

4-Methoxy-phenylarsinsäure-anhydrid, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2$, resultiert durch mehrstündiges Trocknen der Anisyl-arsinsäure bei $180-200^\circ$; bei höherem Erhitzen schmilzt es im Gegensatz zur Säure nicht. Durch Kochen mit Wasser wird es wieder hydratisiert [Michaelis, Weiss, B. 20, 89].

4-Aethoxy-phenylarsinsäure, Phenetyl-arsinsäure,



Diese Verbindung wird analog der vorstehenden erhalten, indem man Phenetylchlorarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$, bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Chlor behandelt [Michaelis, A. 290, 300]. Man kann die Säure auch in sehr bequemer Weise darstellen, wenn man p-Amino-phenylarsinsäure in absolutem Alkohol mit Anhydridlösung diazotiert und verköcht; es wird dabei also die Amino-Gruppe durch die Aethoxy-Gruppe ersetzt [Berthelm, B. 41, 1834]. Die Substanz bildet weiße Prismen aus Wasser. Dem Schmelzpunkt gibt Michaelis zu $200-210^\circ$ an; dagegen beobachtet Berthelm, daß der Schmelzpunkt infolge Anhydrierung der Säure je nach der Art des Erhitzens bedeutend variiert; bei möglichst schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 183° unter Aufsteigen und unmittelbar darauffolgendem kristallinischem Wiedersinken; ein zweites Schmelzen dieser Masse trat bei 245° nicht etc.

Phenylglycol-p-arsinsäure, Phenoxyc-essig-arsinsäure, $\text{COOH.CH}_2\text{O.C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Man erhält p-oxyphenyl-arsinsäuren Natrium in konzentrierter wässriger Lösung mit 2 Mol Chlorwasserstoffsäure und $3\frac{1}{2}$ —4 Mol Natriumhydroxyd mehrere Stunden unter Rückfluß. Hierauf wird abgekühlt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das Reaktionsprodukt abscheidet; es kann aus Wasser oder Eisessig umkristallisiert werden. Spießige Kriställchen oder Tafelchen, die in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol löslich, in Äther, Benzol fast unlöslich sind; sie schmelzen oberhalb 180° und verkohlen bei höherer Temperatur. Mit Alkalien und deren Carbonaten bildet die Säure leicht lösliche Salze [D.R.P. 216870, Cl. 09, II, 2105].

Phenylthioglycol-p-arsinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_2\text{H} \cdot \text{AsO}_2\text{H}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man von der Arseniksäure aus, diazotiert dieselbe und führt sie durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat bei Gegenwart von Soda zunächst in den Xanthogensäureester der Thiophenolarsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OS} \cdot \text{SO}_2\text{H} \cdot \text{AsO}_2\text{H}$, über, der durch Erwärmen mit Alkali zur freien Thiophenolarsinsäure aufgespalten wird. Die letztere wird nicht isoliert, sondern durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure und einer passenden Alkalimenge, sowie weiteren Erhitzen gleich in die Phenylthioglycol-arsinsäure übergeführt, die man durch Ansäuern der eingedampften Flüssigkeit abscheidet und aus Wasser wiederholt umkristallisiert. Sie bildet dann gelbliche Nadelchen, die beim Erhitzen über 170° schmelzen und bei etwa 187° unter Zersetzung schmelzen [D.R.P. 216870, Cl. 09, II, 2105].

Homologe der 4-Oxyphenyl-arsinsäure.

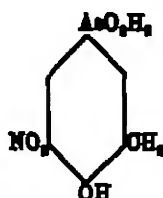
4-Oxy-8-methylphenyl-arsinsäure, ortho-Kresol-arsinsäure,



Die Säure entsteht in direkter Synthese durch Arsenierung von o-Kresol bei 140° . Die erkaltete Schmelze wird mit Soda extrahiert und der Auszug mittels Äther von o-Kresol befreit. Man filtriert, wäscht mit Salzsäure kugelförmig, dampft im Vakuum zur Trockne und zerlegt den Rückstand des Reaktionsprodukts mit Aceton [D.R.P. 205816, Cl. 09, I, 807]. Bequemer ist die Darstellung aus 4-Amino-8-methylphenyl-arsinsäure, die man in schwefelsaurer Lösung diazotiert; die Diazolösung wird darauf bei Gegenwart von etwas Thierkohle durch Einleiten von Wasserdampf verkokt. Aus der eingedampften Flüssigkeit scheidet sich die o-Kresol-arsinsäure in kristallisierter Form ab. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, Halogenid, Alkohol, Aceton, Eisessig, freies und kohlensaures Alkali. Aus Wasser kristallisiert sie in kräftigen, weißen Stäben und Nadeln, die 1 Mol Kristallwasser enthalten und bei 180° schmelzen; der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 228° [Benda, Kahn, B. 41, 1975].

Das Mononatriumsalz, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{AsO}_2\text{HNa} + 2\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus Wasser in Platten, die in 4 Teilen kaltem Wasser mit neutraler Reaktion [löslich sind]; es ist in Alkohol wenig löslich [Barrowelliff, Pyman, Benfry, Soc. 98, 1894].

4-Oxy-8-methyl-5-nitro-phenylarsinsäure. Nitro-o-Kresol-arsinsäure,



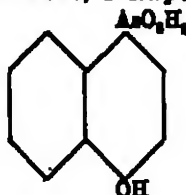
Die Verbindung wird analog der Nitrophenol-arsinsäure erhalten, indem man entweder die o-Kresolarsinsäure in konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Mol Salpetersäure nitrirt [Benda, Berthelm, B. 44, 8448; D.R.P. 224933, C. 10, II, 701—703], oder aber die 4-Amino-2-methyl-5-nitro-phenylarsinsäure mit starker Alkalilauge oxidiert [Benda, B. 44, 8450; D.R.P. 225141, C. 11, II, 115]. Die Nitro-kresol-arsinsäure bildet schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich als Nitrophenol-arsinsäure, der sie in ihrem übrigen Verhalten sehr ähnlich ist.

4-Acetoxy-2-methylphenyl-arsinsäure, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}_3\text{H}_2$, wird analog der Acetoxy-phenylarsinsäure (s. d.) durch Kochen von o-Kresolarsinsäure mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Nadeln aus Aceton, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol; Sm. 164—166°. Das Mononatriumsalz, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}_3\text{HNa} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet Nadeln, die in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich sind, während sie sich in Alkohol nur wenig lösen [Barrowcliff, Pymen, Remfry, Soc. 98, 1896].

4-Oxy-2-methylphenylarsinsäure, meta-Kresol-arsinsäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Man verscheidet m-Kresol mit Arsenäure; die Arsenierung erfolgt in diesem Falle erst bei ca. 170°. Das Produkt sintert bei 160° und schmilzt bei 182—183° unter Zersetzung; in seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es demjenigen der isomeren o-Kresolarsinsäure [D.R.P. 205616, C. 68, I, 807].

4-Oxynaphthyl-1-arsinsäure, α-Naphtol-arsinsäure,



α-Naphtylamin-arsinsäure wird bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Natriumarsinit Glasart und die Dissoziation durch Einleiten von Wasserdampf verlangsamt. Man isoliert die gebildete Naphtolarsinsäure in Form des Natriumsalzes, das durch Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol gereinigt, in Nadelchen erhalten wird. Durch Zerlegung mit Säure gewinnt man daraus die freie Naphtolarsinsäure. Diese kristallisiert in farblosen Nadelchen oder Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind; in Alkohol lösen sie sich ebenfalls leicht, fast gar nicht in Äther, Ligroin, Chloroform [O. und B. Adler, B. 41, 684; D.R.P. 205775, C. 68, I, 861].

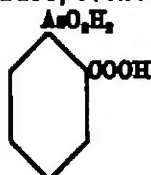
a) Oxyoxilierte Aryl-arsinsäuren, Benzarsinsäuren.

Wie die Benzolhomologen durch Oxydation in Benzolcarbonsäuren übergeführt werden können, so lassen sich diejenigen Arylarsinsäuren,

die aliphatische Seitenkotten (meist handelt es sich um Methylgruppen) im Benzolkern enthalten, zu carboxylierten Aryl-arsinsäuren, welche man auch Benzarsinsäuren nennt, oxydieren. Im allgemeinen verläuft der Prozeß derart, daß man die zu oxydierende Arsinsäure in 1 oder mehreren Molen Alkallauge löst und in der Wärme mit Kaliumpermanganat behandelt. Ist Entfärbung eingetreten, so filtriert man vom Mangansuperoxyd ab, konzentriert das Filtrat und isoliert die gebildete Benzarsinsäure, was meist durch passenden Zusatz von Mineralsäure geschehen kann. Die Produkte bedürfen häufig weiterer Reinigung. Statt mit Kaliumpermanganat, gelingt die Oxydation bisweilen auch durch Erhitzen der Arsinsäure mit wässriger Salpetersäure (D. 1,9) im Hinschlußrohr. — Enthält das Ausgangsmaterial eine Aminogruppe im Molekül, so muß diese zunächst durch Acylierung geschützt werden: es resultieren dann bei der Oxydation Acyl-amino-benzarsinsäuren, die durch Entacylierung in Amino-benzarsinsäuren übergehen. Mit den letzteren kann man, beispielsweise unter Benutzung ihrer Diazoverbindungen, weitere Synthesen anführen.

Die Darstellung carboxylierter Arylarsinsäuren ist auch noch auf andere Weise als durch Oxydation möglich. Man kann aus den Amino-aryl-arsinsäuren über die Diazoverbindungen Nitrile erhalten und aus diesen durch Verseifung die entsprechenden Benzarsinsäuren.

2-Carboxy-phenylarsinsäure, *ortho*-Benzarsinsäure,



Darstellung durch Einwirkung von Natriumarsenit auf diazotierte Anthranilsäure. Kristallisiert aus Wasser in schönen, weißen Nadeln. Das Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich als die freie Säure [D.R.P. 240 904, Cl. 19, II, 898].

3-Carboxy-phenylarsinsäure, *meta*-Benzarsinsäure,



Man erhält die Verbindung durch Oxydation von 3-Methylphenylarsinsäure, gelöst in ca. 2 Mol Alkallauge, mit Kaliumpermanganat. Sie kristallisiert in glänzenden Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (Unterschied von der *para*-Säure); beim Erhitzen schmilzt sie nicht, verliert aber Wasser unter Bildung des Anhydrids. Das Calciumsalz entspricht der Formel:



es bildet kleine, vierseitige Tafeln, und ist in Wasser leicht löslich. Das neutrale Silber Salz,



ist ein weißer, wasserunlöslicher Niederschlag [Michaelis, A. 220, 328].

3-Carboxy-phenylarsinsäure-anhydrid, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2$, entsteht durch längeres Erhitzen der Säure auf 220° ; gelbliches Pulver, das sich beim Erwärmen mit Wasser wieder hydratisiert.

4-Carboxy-phenylarsinsäure, *p*-Benzarsäure,



4-Methylphenylarsinsäure wird in alkalischer Lösung bei etwa 60° mit Kaliumpermanganat oxydiert gemäß der Gleichung:



Ist Erhitzung eintreten, so flüchtigt man vom Manganperoxyd ab, konzentriert das Filtrat, übersättigt mit Essig und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird von Kaliumacetat durch Extraktion mit Alkohol befreit. Er stellt dann ein übersaures Kaliumsalz der *p*-Benzarsäure dar. Aus der Lösung desselben in heißer, konzentrierter Salzsäure kristallisiert beim Abkühlen die reine, freie Benzarsäure [La Coste, B. 18, 2177; A. 208, 4].

Nach Michaelis [A. 290, 308] läßt sich die Oxydation der 4-Methylphenylarsinsäure bei weitem besser und rascher mittels Salpetersäure durchführen. Man schüttet je 8 g Substanz mit 40 g Salpetersäure (D. 1, 2) in das Bombenrohr 12 Stunden auf 150° und trennt dann nur den Rohriehalt auf dem Wasserbade einedampfen und den Rückstand umkristallisieren, um reine Benzarsäure zu erhalten.

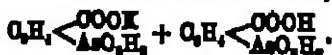
Benutzt man größere Mengen Benzarsäure, so empfiehlt sich die Darstellung aus Arseniksäure. Diese wird diasotiert und die Diazo Verbindung durch Umsetzung mit Cuprocyanidcyanalkalin in *p*-Cyanphenyl-arsinsäure,



übergeführt. Das Natri salz braucht nicht isoliert zu werden, man versetzt es vielmehr sofort durch Kochen mit überschüssigem Kalk. Die stark eingedampfte Masse bleibt dann 12 Stunden in der Kälte stehen, worauf man von angeschiedenen, anorganischen Salzen abseigt. Aus dem Filtrat fällt man durch Salzsäure die Benzarsäure und reigt sie durch eine erste Kristallisation aus Wasser und eine zweite aus starker Salzsäure [Berthelm, B. 41, 1837].

Die *p*-Benzarsäure bildet farblose Tafeln oder perlmutterglänzende Blättchen oder auch feine, verfilzte Nadeln. Sie ist in Wasser, Essig und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heißem Alkohol. In Alkalien und deren Kochen mit sie sich leicht zu wasserlöslichen Salzen. Beim Erhitzen anhydriert sie sich umförmig, später, bei 220° , findet Zersetzung unter Braunfärbung statt [La Coste, A. 208, 5].

Übersaures *p*-benzarsäures Kalium,



Die Gewinnung dieses Salzes ist schon oben erwähnt worden. Aus heißem Wasser kristallisiert es in schönen Tafeln des rhombischen Systems. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° verliert es 2 Mol Wasser (je eines aus jeder Arsinatargruppe). Es hält sehr hartnäckig Kalkum fest; will man es zwecks Darstellung der freien Säure anlagern, so muß man mit verdünnter Salzsäure zur Trockne dampfen, oder aber aus konzentrierter Salzsäure umkristallisieren.

p-Benzarsäures Calcium,



Perlmutterglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser; entsteht durch Eindampfen von neutralem benzarsäurem Kalium mit

überflüssigen Chlorcalcium und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser, p-Benzarsinsäures Silber,



weißer amorpher Niederschlag, entsteht durch Füllen einer mit Natrium genau neutralisierten Lösung von Benzarsinsäure mit Silbernitrat [La Coste, A. 208, 6–11].

p-Benzarsinsäureanhydrid, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2$. Die Anhydrierung der Benzarsinsäure erfolgt vollständig erst bei 210° . Das Anhydrid bildet ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das sich bei 280° zersetzt. In heißem Alkohol löst es sich und scheidet sich beim Verdunsten in undeutlich kristallinischen Krusten wieder aus [La Coste, A. 208, 8].

p-Benzarsinsäure-methylester, $\text{AsO}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3$.

Man oxidiert benzarsinsäures Silber mit Jodmethyl auf 100° , destilliert das überflüssige Halogenalkyl ab und behandelt den Rückstand mit Äther. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich der Ester in farblosen, kristallinischen Krusten ab. Er schmilzt beim Erhitzen nicht und wird durch längeres Kochen mit Wasser, leichter beim Erwärmen mit Alkalien verseift [La Coste, A. 208, 18].

2-Methyl-4-carboxy-phenylarsinsäure oder 4-Methyl-2-carboxy-phenylarsinsäure,



2,4-Dimethylphenylarsinsäure wird mit der für die Oxydation einer Methylgruppe berechneten Menge Kaliumpermanganat behandelt. Das durch Umkristallisieren aus Äther-Alkohol gereinigte Produkt zersetzt sich beim Erhitzen über 300° , ohne zu schmelzen, und ist in Wasser löslich. Bei längerem Erwärmen auf 100° verliert die Substanz 1 Mol H_2O unter Übergang in das Anhydrid. Die neutralisierte, wässrige Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag des sauren Silbersalzes,



[Michaelis, A. 220, 225].

5-Methyl-2-carboxy-phenylarsinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AsO}_2\text{H}_2$.

Entsteht durch Oxydation der 2,5-Dimethylphenylarsinsäure; weiße Kristalle, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sm. 206° . Das amorphe Silber Salz enthält ebenfalls nur 2 Atome Ag [M., A. 220, 226].

2,4-Dicarboxy-phenylarsinsäure, $(\text{COOH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{AsO}_2\text{H}_2$.

Man behandelt 2,4-Dimethylphenylarsinsäure in alkalischer Lösung mit so viel Kaliumpermanganat, als sich für die Oxydation beider Methylgruppen berechnet. Das Filtrat vom Manganperoxyd wird sauer gemacht, zur Trockne gedampft, und der Rückstand mit Äther-Alkohol ausgezogen. Das Produkt ist erst nach mehrmaligem Umkristallisieren rein; beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen [M., A. 220, 228].

3-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure, Nitro-benzarsinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{AsO}_2\text{H}_2$.

3-Nitro-4-methylphenylarsinsäure wird in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxidiert. Das Produkt kristallisiert in feinen, weißen Nadelchen, die

in Wasser äußerst leicht löslich sind; sie verändern sich nicht bis 200° [M., A. 880, 228].

4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure, Acetantranilarsinsäure $\text{COOH.C}_6\text{H}_4(\text{NHCOOH})\text{AsO}_3\text{H}_2$.

4-Acetamino-3-methylphenylarsinsäure wird in 1 Mol wässriger Natronlauge gelöst und in der Wärme mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Das Filtrat vom Mangansuperoxyd wird konzentriert und durch Salzsäure das Reaktionsprodukt abgeschieden. Um es ganz frei von Ausgangsmaterial zu erhalten, löst man es in so viel $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge, daß Lackmus gerade gelblich wird, säuert und versetzt mit überschüssigem Essig. Dabei scheidet sich unveränderte Acetantranilarsinsäure ab, während die stickstoffsaure Carbonsäure durch die Essigsäure nicht gefällt wird. Nach 12 Stunden wird abgeseigt und aus dem Filtrat durch Salzsäure die gereinigte Carbonsäure abgeschieden, die dann noch am Wasser umkristallisiert ist. Sie bildet lange, dünne Haare, die 1 Mol Kristallwasser enthalten, oder kurze verkürzte Nadelchen. Schmilzt um 200° unter Zersetzung; besitzt ziemlich stark saure Eigenschaften, bläut z. B. Kongopapier und löst sich nicht in verdünnter Salzsäure [Kahn, Benda, B. 41, 2861; D.R.P. 202717, C. 68, II, 1705—1706; O. und R. Adler, B. 41, 288].

4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure, Anthranilarsinsäure, $\text{COOH.C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Entsteht durch Entacylierung der vorstehend beschriebenen Acetylverbindung, am bequemsten durch Erhitzen und Eindampfen derselben mit Salzsäure (D. 1, 19). Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man bemerkenswert angeordnete Aggregate feiner Nadeln, dertere Nadelchen resultieren aus Essigsäurelösung. Die Säure schmilzt bei 245° unter Zersetzung; ihre wässrigen Lösungen färben sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid rotgelb [Kahn, Benda, B. 41, 2862].

4-Carbamino-3-carboxyphenylarsinsäure, $\text{COOH.C}_6\text{H}_4(\text{NHCOOH})\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Man behandelt das Diaminonatrium der Anthranilarsinsäure (s. d.) in wässriger Lösung mit Kaliumcyanat (4 Mol) und Essig (4 Mol); nach 24stündigen Stehen wird der gebildete Harnstoff durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure abgeschieden [D.R.P. 218125, C. 68, II, 1085].

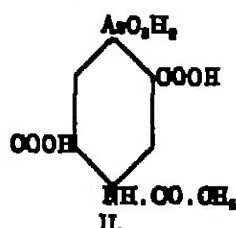
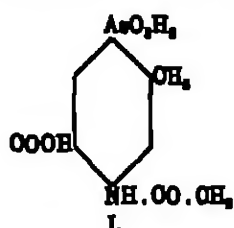
4-Acetamino-2-carboxy-phenylarsinsäure, $\text{COOH.C}_6\text{H}_3(\text{NHCOOH})\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Diese Säure wird durch Oxydation der 4-Acetamino-2-methylphenylarsinsäure erhalten unter Einhaltung derselben Bedingungen, die für die Darstellung der isomeren Acetantranilarsinsäure angegeben wurden. Das Produkt kristallisiert aus Wasser in spröden Nadeln und schmilzt um 200° unter Zersetzung [Kahn, Benda, B. 41, 2864].

4-Amino-2-carboxy-phenylarsinsäure, $\text{COOH.C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Entsteht durch Entacylierung ihrer vorstehend beschriebenen Acetylverbindung. Die Hydrolyse muß hier jedoch mittels Alkalien bewirkt werden, da Säuren beim Kochen verharrend wirken. Das schließlich durch Salzsäure abgeschiedene Produkt wird aus Wasser umkristallisiert und in dünnen, elektrisitätsleitenden Häutchen erhalten [loc. cit.].

In dem D.R.P. 202717 [C. 68, II, 1705—1706] sind noch erwähnt: 4-Acetamino-2-methyl-5-carboxy-phenylarsinsäure, Zersetzungspunkt ca. 225° (Formel I) und 4-Acetamino-2,5-dicarboxy-phenylarsinsäure, Zersetzungspunkt 240° (Formel II).



4-Oxy-8-carboxy-phenylarsinsäure, Salicylarsinsäure,
 $\text{COOH.C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{AsO}_2\text{H}_2$

4-Amino-8-carboxy-phenylarsinsäure (s. d.) wird bei Gegenwart von Schwefelsäure diazotiert; die Diazolösung versetzt man mit etwas Tierkohle und verdunstet sie durch Einleiten von Wasserdampf. Aus dem Filtrat scheidet sich, nötigenfalls beim Abkühlen in einer Kältemischung, die Salicylarsinsäure in kristallisierter Form ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser bildet sie durchscheitige, rhombische Täfelchen, die von 225° ab sich unter Zusammenweichen und Dunkelgefärbung zu zer setzen saugen. Nicotinsäure färbt die wässrigen Lösungen der Säure rot [Kahn, Benda, B. 41, 2868; O. und R. Adler, B. 41, 938; D.B.P. 215 251, C. 66, II, 1709].

v) Arsinsäuren des ortho-Aminophenols.

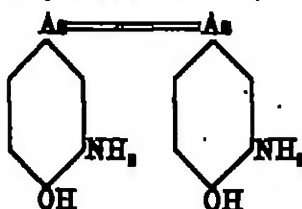
8-Amino-4-oxyphenylarsinsäure,



Die 8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure läßt sich, wie die 8-Nitro-phenylarsinsäure, mit Natriumamalgam in methyllkoholischer Lösung partiell, d. h. nur an der Nitrogruppe, reduzieren. Nachdem das Amalgam verbraucht ist, destilliert man den Methyllkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt mit überschüssiger Salzsäure. Am nächsten Tage saugt man von Verunreinigungen usw. ab, kocht mit Tierkohle, filtriert abermals und neutralisiert nun mit starker Natron-lauge derart, daß die Reaktion auf Kongo eben verschwindet. Dabei scheidet sich das Produkt schön kristallinisch ab; durch Nüchternlassen wird die Fällung vervollständigt. Zur Reinigung wird zweckmäßig in Salzsäure gelöst und durch die äquivalente Menge Natriumacetat die Arsinsäure wieder gefällt [Mehlich, Berthelm, B. 45, 757]. Eine partielle Reduktion der Nitrophenol-arsinsäure gelingt auch, wenn man die wässrige Lösung ihres Natriumalkalies unter Kühlung so lange mit Natriumhydrosulfid versetzt, bis sie gerade entfärbt ist; beim Abkühlen und Stehen kristallisiert Aminophenolarsinsäure aus [D.B.P. 224 958; C. 10, II, 701—702].

3-Amino-4-oxo-phenylarsinsäure kristallisiert aus Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist, in kleinen Prismen, die sich oberhalb 170° allmählich dunkler färben und ohne eigentlichen Schmelzpunkt zerfallen. In Alkalien sowie in wässrigen Mineralsäuren ist die Säure leicht löslich. Sie reduziert Tollenssche Silberlösung und ist, besonders bei Gegenwart von Alkali, empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Die alkalische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Natriumhypochlorit tiefdunkel olivgrün; die Lösung in verdünnter Mineralsäure wird durch einen Tropfen Kaliumbichromat schön rot gefärbt.

Die Amino-phenol-arsinsäure ist interessant wegen ihrer nahen Beziehungen zu dem Heilmittel Salvarsan; bei Hinwirkung stärkerer Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrosulfit, geht sie nämlich in 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,



die Base des Salvarsans, über. Umgekehrt kann sie aus letzterem durch Oxydation erhalten werden, z. B. mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung, oder mit Jod in schwach saurem Lösung [Mhrlich, Berthelm, B. 45, 765; D.R.P. 224 953, O. 10, II, 701—702; Gaebel, Ar. 249, 242—243]. Endlich läßt sich die Säure durch gelinde Reduktion in das 3-Amino-4-oxo-phenylarsinoxid (s. d.) überführen, das seinerseits durch weitere Reduktion gleichfalls in Diamino-dioxy-arsenobenzol übergeht und aus diesem durch langsame Oxydation an der Luft sich bilden kann [Mhrlich, Berthelm, B. 45, 757, 759, 764].

Das Mononatriumsalz der 3-Amino-4-oxo-phenylarsinsäure, $(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{O}_2\text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$, wird erhalten durch Lösen der Säure in 1 Mol $\frac{1}{2}$ n-Natrium- und Fällen mit Alkohol. Es ist in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löslich und enthält 1 oder 2 Mole Kristallwasser [M., B., B. 45, 753].

3-Methylamino-4-oxo-phenylarsinsäure,



3-Amino-4-oxo-phenylarsinsäure (1 Mol) wird unter Neutralisieren mit Natrium- in Wasser gelöst und mit Dimethylsulfit ($\frac{1}{2}$ Mol) versetzt. Alkohold beginnt die Amineidung von unverändertem Ausgangsmaterial, die man durch passendes Erhitzen vervollständigt. Nach vollständigen Stehen wird abgeseugt und das Filtrat im Vakuum zur Kristallisation eingeengt; der erste Anschlag ist reine Mono-methylamino-phenylarsinsäure. Die Substanz schmilzt bei $263-263,5^{\circ}$ unter Zersetzung und unterscheidet sich im übrigen von der nicht methylierten Verbindung durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Sie ist viel leichter löslich in Wasser, ferner leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, beidem wenig, 50%iger Essigsäure, sehr wenig löslich in Aceton, nicht löslich in Äther. In Alkalien und wässrigen

Mineralsäuren ist sie spärlich löslich. Die wässrigen Lösungen der Säure färbten sich beim Eindampfen an der Luft auf dem Wasserbade dunkel und scheiden Zersetzungserzeugnisse ab [Berthelm, B. 45, 2181].

8-Dimethylamino-4-oxo-phenylarsinsäure,

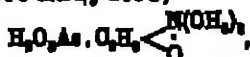


Eine wässrige Lösung von amino-oxo-phenylarsinsäurem Natrium (1 Mol) wird mit Dimethylsulfat (1 Mol) versetzt. Nachdem dasselbe verschwunden ist, neutralisiert man mit Kaliumlauge und gibt ein zweites Mol Dimethylsulfat hinzu. Ist die Reaktion beendet, so säuert man mit Essig an; beim Stehen scheiden sich zunächst geringe Mengen unveränderter Ausgangsmaterials ab, von denen man abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum stark eingedunstet, worauf es bei mehrstündigem Stehen im Wasserbade eine reichliche Kristallisation von Dimethylamino-phenolarsinsäure liefert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erwacht diese, rasches Erhitzen vorausgesetzt, von ca. 100° an und schmilzt unter Schäumen und Rotbraunfärbung bei 119–121° [Berthelm, B. 45, 2129].

8-Trimethylammonium-4-oxo-phenylarsinsäure,



Amino-oxo-phenylarsinsäure (1 Mol) wird in Methylalkohol mit 1 Mol Natrium und 1 Mol Jodmethyl behandelt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Hierauf verjagt man den Methylalkohol, nimmt den Rückstand mit Essig und Alkohol auf und kocht nach 24 Stunden die ausgeschiedene kristallinische Substanz ab. Dieselbe ist ein Gemisch des quaternären Jodids mit dem Ammoniumhydroxyd. Beim Umkristallisieren aus Wasser bleibt das leichter lösliche Jodid in der Mutterlauge, während reine Trimethylammonium-phenolarsinsäure in glühendem Priemen sich abscheidet. Diese schmilzt unter Zersetzung bei 222–224°, nachdem sie sich bereits zuvor zunehmend dunkler gefärbt haben. Die Substanz ist mäßig löslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol, noch weniger in Alkohol, Aceton; sie löst sich leicht in Essig, 50%iger Essigsäure, wässrigen Mineralsäuren und Alkalien. Ihre saure Lösung gibt mit einem Tropfen Bismutacetat keine Rotfärbung (Unterschied von der Amino-, Methylamino- und Dimethylamino-oxo-phenylarsinsäure). Bei mäßigem Erwärmen auf 110–114° verliert die Säure 1 Mol Wasser, wahrscheinlich unter Übergang in das innere Anhydrid,



das Verhalten, das demjenigen der nichtarsenierten Verbindung, des o-Trimethylammoniumphenols [Gries, B. 18, 247], entspricht [Berthelm, B. 45, 2134].

8-Carboäthoxyamino-4-oxo-phenylarsinsäure,



ist im Schweizer Patent 55892 beschrieben. Sie wird erhalten durch Behandlung von disubstituiertem o-Carboäthoxyamino-p-aminophenol $[\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3 \cdot \text{OH} = 1:3:4]$ mit Kaliumarsenat unter Zusatz von Kaliumlauge. Das Produkt ist löslich in Alkalien, Methyl- und Äthylalkohol und zerfällt beim Erhitzen über 200° unter starkem Aufschäumen.

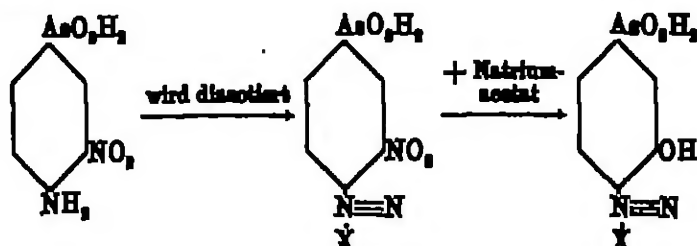
8-Amino-4-oxo-5-methylphenylarsinsäure,



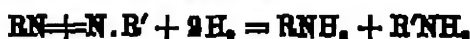
Die Darstellung durch Reduktion der Nitro-kresol-arsinsäure verläuft analog derjenigen der Amino-phenol-arsinsäure aus Nitrophenol-arsinsäure. Nur ist das Produkt in diesem Falle leichter löslich und scheidet sich aus der Lösung erst beim Sättigen mit Kochsalz ab [D.R.P. 224922, C. 10, II, 701–702].

8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure, $(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Diese isomere Aminophenylarsinsäure wird auf dem Umwege über ihre Diazoverbindung erhalten. Man geht von der 8-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (s. d.) aus, diazotiert dieselbe und behandelt mit säurebindenden Mitteln: es wird dabei die Nitrogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht:



Man gelangt also zur 8-Oxy-4-diazo-phenylarsinsäure, die man zwecks Isolierung mit einer — gut kuppelnden — Komponente (Resorcin, 1,8,4-Amino-oxy-naphtalin-sulfosäure, β -Naphthol usw.) zum Azofarbstoff, $(\text{AsO}_3\text{H}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_3:(\text{OH})(\text{N}=\text{N}\cdot\text{X})$, vereinigt. Zur Weiterverarbeitung besonders geeignet ist der mit β -Naphthol in alkalischer Lösung erhaltene Azofarbstoff. Er wird zunächst durch Lösen in heißem Wasser, Wiederansfällen mit Salzsäure und Auskochen mit Wasser gereinigt. Um ihn in die 8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure überzuführen, muß man ihn so reduzieren, daß der Arsinsäurerest unverändert bleibt, die Azo-gruppe dagegen die bekannte Spaltung:

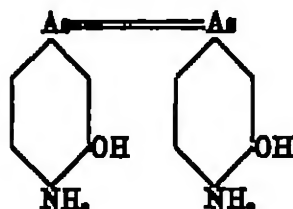


erleidet. Diese Reduktion kann durch Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung bewirkt werden. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, sättigt man mit Kohlensäure und entfernt das ausgeschiedene 1-Amino-2-naphthol durch Filtration. Das Filtrat wird zunächst mit einem Luftstrom behandelt, bis alles noch vorhandene Hydrosulfit zerstört ist; hierauf engt man ein und scheidet durch passenden Zusatz von Schwefelsäure die Amino-oxy-phenylarsinsäure ab. — Die Reduktion des β -Naphtholfarbstoffes gelingt auch mit Aluminiumpulver in alkalischer Lösung bei 40–60°; nach erfolgter Entfärbung sättigt man ebenfalls mit Kohlensäure, filtriert, konzentriert stark und fällt das Reaktionsprodukt mit Mineralsäure. Zur Reinigung wird in jedem Falle aus heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert.

8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol nur schwer löslich, unlöslich in Äther; in alkalischen Mitteln sowie in wässrigen, überschüssigen Mineralsäuren löst sie sich leicht. Das Mononatriumsalz, $(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{HN} + 5\text{H}_2\text{O}$, wird durch Lösen

der Säure in 1 Mol Alkali und Fällen mit reichlich Alkohol erhalten; es bildet silberglänzende Schuppen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Die alkalische Lösung der 8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure gibt mit Natriumhypochlorit eine flaschengrüne, die saure Lösung eine schmutzige rote Färbung. Reduziert man die Säure mit überschüssigem Natriumhydrogensulfid in der Wärme, so entsteht 8,8'-Dioxy-4,4'-diaminoarsenobenzol (s. d.),



dessen Dichlorhydrat isomer ist mit dem Heilmittel Salvarsan [Benda, B. 44, 3578—3589; D.R.P. 243648, C. 12, I, 761; D.R.P. 244166, C. 12, I, 960].

8-Methoxy-4-dimethylamino-phenyl-arsinsäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung oxydirt man das entsprechende Arsinoxid (s. d.) in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, macht schwach sauer, dampft zur Trockne und entfernt dann Rückstand der Arsinsäure mit absolutem Alkohol. Besser verfährt man so, daß man nach vollkommener Oxydation mit Essigsäure neutralisiert und anschließend durch Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz der Arsinsäure fällt; dieses wird dann in wässriger Suspension durch die erforderliche Menge Schwefelsäure zerlegt. Aus dem Filtrat vom Bleisalz kristallisiert die Arsinsäure bei genügender Konzentration in nadelförmigen Blättchen aus, die sich bei 160° zersetzen. Versuche, die Phenoläthoxygruppe zur freien Hydroxylgruppe aufzuspalten, gelangen nicht [Mrooskowski, Diss., Bostock 1910, S. 78 ff.].

8,8-Diamino-4-oxy-phenylarsinsäure, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{AsO}_2\text{H}_2$, kann durch geeignete Reduktion der Dinitrophenolarsinsäure erhalten werden. Silbergrüne Nadelchen, leicht flüchtig in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, färbten sich über 170° schmelzen, dunkler unter Zersetzung. Die Lösung der Säure in verdünnter Schwefelsäure wird durch Bleihromatlösung tief dunkelolivgrün gefärbt [D.R.P. 234933, C. 12, II, 701].

4) Arsinsäuren des ortho- und para-Phenylendiamins.

3,4-Diamino-phenylarsinsäure, Aminoarsanilsäure,



Die 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (Nitrosarsanilsäure) geht bei durchgreifender Reduktion in Tetraaminoarsenobenzol, $(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_4$, über, das sich zur Diamino-phenylarsinsäure oxydieren läßt. Man kann jedoch den Umweg über die Arsenoverbindung vermeiden durch geeignete partielle Reduktion der Nitrosarsanilsäure. Die

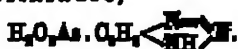
selbe wird an diesem Ende in 2 Mol. wässriger Natronlauge gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfid in einem Zuge versetzt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, kocht man unter Zusatz von Thierkohle auf, kühlt ab, filtriert und füllt die Diamino-phenylarsinsäure durch passenden Zusatz von Salzsäure; zur Reinigung wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Säure bildet dann farblose oder höchstens ganz schwach rosa gefärbte, kleine Prismen, die $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten. Sie bräunt sich oberhalb 140° und schmilzt unter starker Zersetzung bei 158—159°.

Amino-arsinsäure ist leicht löslich in heißem Wasser, Methylalkohol, Essenzig, 50%iger Essigsäure, Alkalien und überschüssigen, wässrigen Mineralsäuren, schwer löslich in Alkohol, nicht löslich in Äther, Aether. Sie reduziert Tollenssche Silberlösung in der Kälte; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromat eine tief dunkelviolette (sehr unbeständige) Färbung [Berthelm, B. 44, 8098, 8095 u. ff.].

Interessant ist das biologische Verhalten der Substanz. Der Eintritt der zweiten Aminogruppe in das Molekül der Phenyl-arsinsäure bewirkt wie der des ersten NH_2 , eine weitere sehr bedeutende Herabsetzung der Toxizität. So ist die Diaminosäure bei Mäusen ca. 25mal ungiftiger als das Natriumsalz der Monoaminophenylarsinsäure (Atorin). Die Diaminosäure besitzt auch Heilwert gegenüber Trypanosomiasen, da sie aber in den wirksamen Dosen Nervenaffektionen auslöst, kann sie als Heilstoff nicht in Frage kommen.

Die Amino-arsinsäure erweist sich als ein typisches *ortho*-Diamin; so liefert sie mit salpetriger Säure eine Azimidoverbindung, mit Phosgen einen cyclischen Harnstoff, mit *ortho*-Diketonen Chinoraline. Die Beschreibung dieser Körper folgt hier unten.

Azimido-phenyl-arsinsäure,



Amino-arsinsäure wird in überschüssiger, wässriger Salzsäure gelöst und bei 0° mit Nitritlösung versetzt; nach Verbrauch von 1 Mol NaNO_2 ist freie salpetrige Säure nachzuweisen, die Fälschtheit zeigt mit Anskomponenten keine Farbstoffbildung. Beim Erhitzen der Gießwände kristallisiert die Azimidoverbindung aus; nach dem Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure bildet sie dicke, farblose Prismen, die sich oberhalb 300° unter Gasentwicklung und Feuerentwicklung in eine voluminöse, kohlige Masse verwandeln [Berthelm, B. 44, 8096].

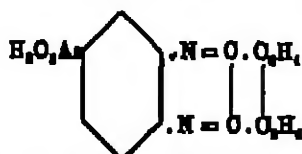
ortho-Phenylharnstoff-arsinsäure, Benzimidazolion-arsinsäure,



Diamino-phenylarsinsäure wird in wässriger, sodalkalischer Lösung mit einer Lösung von Phosgen in Toluol behandelt. Durch Übersättigen mit Salzsäure scheidet

sich der Harnstoff schön kristallisch ab; er ist in Wasser und Lösungsmitteln nur wenig löslich und verfarbt sich nicht bis 300° [Berthelm, R. 44, 2097].

Diphenyl-oxinoxalin-arsinsäure, Phenanthro-phenasin-arsinsäure,



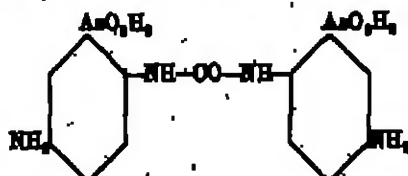
Zu einer heißen Lösung von Arsin-arsinsäure (1 Mol) in Methylalkohol setzt man eine ebenfalls heiße Lösung von Phenanthro-phenasin (1 Mol) in Essenz. Die Masse gerinnt sofort zu einem dicken, leuchtgelben Brei des anscheinend amorph. Kondensationsproduktes. Man verdünnt mit Methylalkohol, kocht auf, saugt ab und wäscht mit Methylalkohol sorgfältig nach. Die Substanz schmilzt und zersetzt sich nicht bis 300°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, löst sich aber als Arsin-arsinsäure klar (mit hellgelber Farbe) in wässriger Soda. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man eine rotbraun-gefärbte Lösung, mit rauchender Salpetersäure ohne wesentliche Lösung ohne rote Masse; diese Färbungen dürften auf einer Salzbildung beruhen; sie verschwinden auf Wasserräumen und man erhält wieder die ursprüngliche, hellgelbe Substanz [Berthelm, loc. cit.]. Vgl. das völlig analoge Verhalten des Phenanthrophenasins selbst [Hinsberg, A. 287, 240 u. Z. und A. 288, 204].

2,5-Diamino-phenylarsinsäure, p-Phenylendiamin-arsinsäure,
 $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2\text{H}_2$

Die partielle Reduktion der 2-Amino-5-nitro-phenylarsinsäure (s. d.) gelingt mit Eisenxydul in (Oxema-) alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Ist Entfärbung eingetreten, so saugt man ab, wäscht den Eisenabfall mit heißem Wasser nach und säuert die Filtrate mit Schwefelsäure dergestalt an, daß Kongopapier gerade getrübt wird. Nach Magenss Stäben hat sich dann die Phenylendiamin-arsinsäure in feinen Nadeln abgeschieden. Sie ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; in verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Alkalien und saurem Natrium löst sie sich leicht, in Alkohol nur sehr schwer. Sie zersetzt sich bei 210–215° unter Schwarzfärbung.

Beim Dismutieren verbräunt die Säure nur 1 Mol Nitrit, und zwar wird die zum Arsenkürerest ortho-ständige Aminogruppe diazotiert. Ersetzt man nämlich die Diazgruppe durch Wasserstoff (mit Alkohol unter Zusatz von Kupfer), so resultiert meta-Amino-phenylarsinsäure [Benda, R. 44, 2302; D.R.P. 248047, G. 12, II, 214].

5,5'-Diamino-2,2'-oxanilid-diarinsäure,



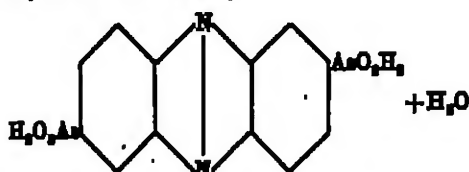
5-Nitro-2-amino-phenylarsinsäure wird durch Versetzen mit Oxalsäure in ihr Oxalidderivat, die 5,5'-Dinitro-2,2'-oxanilid-diarinsäure (s. d.) übergeführt. Nun werden die Nitrogruppen in wässriger Suspension mittels Eisen und Essigsäure zu Amino-gruppen reduziert; man saugt ab, wäscht den Niederschlag mehrmals mit heißer Soda-Lösung, kühlt ab, kühlt die organischen Ammonverbindungen.

Lösung aus und fällt das Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure. Die Verbindung ist wichtig als Zwischenprodukt bei der Darstellung der *ortho*-Aminophenylarsinsäure [Benda, B. 44, 2206].

c) Arsinsäuren mit komplizierterem Ringsystem²⁾.

Diarsinsäuren des Phenazins sollen nach Barrowcliff, Pyman und Remfry [Boc. 93, 1894; 1900] aus 4-Aminophenylarsinsäure und der homologen 4-Amino-8-methylphenylarsinsäure durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung erhalten werden. Die Verfasser führen jedoch keinerlei Beweismoment dafür an, daß es sich tatsächlich um Körper vom Phenazintypus handelt; es wäre daher möglich, daß in Wirklichkeit Azoverbindungen vorliegen.

Phenazin-2,7-diarsinsäure,

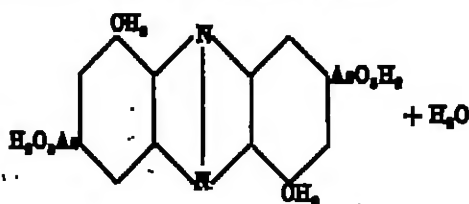


Eine Lösung von 20 g Arsinsäure in 100 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird portionsweise mit 23 g feingepulvertem Ammoniumpersulfat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis unter lebhafter Gasentwicklung die Kristallumfällung einsetzt. Nun läßt man abkühlen, saugt ab, wäscht mit Wasser und reibt das Produkt, indem man es in das Natriumsalz verwandelt, dieses umkristallisiert und dann mit Mineralsäure versetzt.

Die Substanz schmilzt nicht bis 300°. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Essenz; gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Enthält 1 Mol Wasser, das weder im Vakuumexsikkator noch bei 120° entweicht. Dagegen verliert der Körper bei 150° 2 Mole Wasser, wohl unter gleichzeitiger, innerer Anhydridbildung.

Das Tetra-natriumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2(\text{AsO}_2\text{Na})_2$, wird erhalten durch Suspension der Säure in Wasser und Zusatz von soviel Natriumlange, daß gerade Lösung eintritt. Man saugt stark ein und fällt mit Alkohol; das Salz schiedet sich als braunes, kristallinisches Pulver aus, das 11 Mole Kristallwasser enthält und in 1 1/2 Teilen Wasser von 20° löslich ist. Im Vakuumexsikkator wird es unter Verlust 1 1/2 Mole Wasser rot [Boc. 93, 1900].

4,8-Dimethylphenazin-2,7-diarsinsäure,

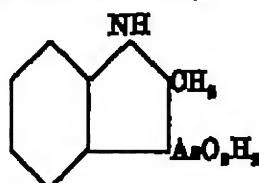


²⁾ Vgl. hierzu auch den Abschnitt: Arsinsäuren des o-Phenylendiamins.

wird analog der vorstehenden Verbindung durch Oxydation der 4-Amino-8-methylphenylarsinsäure erhalten. Braunes Pulver, schmilzt nicht bis 300° , unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Mennig. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine bläuliche Färbung [Boc. 93, 1901].

Arsensäuren der Indolreihe lassen sich nach D.R.P. 240798 [O. 19, I, 60] durch Arsenierung von Indolen gewinnen; man bringt Arsensäure in konzentrierter, wässriger Lösung oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels in der Wärme zur Einwirkung auf Indole. Der Arsensäurerest tritt hierbei sehr wahrscheinlich in den Pyrrolkern, einmal weil dessen Wasserstoffatome leichter reagieren, dann weil auch solche Indole arseniert werden, bei denen (im Benzolkern) die *para*-Stellung zum Stickstoff besetzt ist.

2-Methylindol-8-arsinsäure,



Ueberechmigte Arsensäure wird durch Zugabe von wenig Wasser und Erhitzen verflüssigt. Man schüttet man α -Methylindol ein und erwärmt weiter auf dem Wasserbade. Es entsteht eine homogene Lösung, die bald zu einem Kristallkuchen erstarrt. Dieser wird mit Wasser zerrieben, abgesaugt und ausgewaschen. Zur Reinigung löst man in verdünnter Natronlauge und filtriert; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Methylindol-arsensäure in feinen, weißen Nadelchen ab, die bei 180 bis 182° schmelzen.

Das Natriumsalz, $C_9H_7NAsO_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei $235-236^{\circ}$ unter Zersetzung. Das Chininsalz, $C_9H_7NAsO_3H, C_{20}H_{24}N_2O_7 + 8\frac{1}{2}H_2O$, bildet feine Nadelchen, die in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich sind; sie schmelzen bei 185° und schmelzen vollends bei $170-172^{\circ}$.

2-Methyl-5-chlorindol-8-arsinsäure,



Man löst Arsensäure, in Alkohol gelöst, auf 2-Methyl-5-chlorindol, gelöst in Toluol, einwirken. Nach vollständigen Kochen wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Alkohol gelöst und letzterer auf dem Wasserbade verdampft. Zur Reinigung wird eine alkohollösliche Lösung mit Salzsäure ungesättigt. Das Produkt schmilzt bei $182-183^{\circ}$ unter Zersetzung.

α -Naphthindol-arsinsäure, $C_{15}H_9NAsO_3H$.

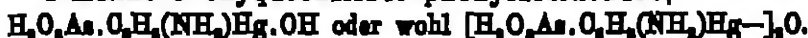
Arsensäure, in absolutem Alkohol gelöst, wird auf eine Lösung von α -Naphthindol

in Toluol zur Einwirkung gebracht. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der vorhergehenden Substanz. Das Produkt ist in Alkohol wenig löslich, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2) Mercurierte Arsinsäuren.

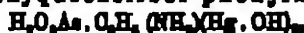
p-Amino- und p-Oxy-arylararsinsäuren, die Quecksilber mit einer Valenz an den Benzolkern gebunden enthalten, sind im englischen Patent 12472 (1906) beschrieben. Man gelangt zu diesen Verbindungen im allgemeinen, indem man die betreffenden Arsinsäuren oder deren Natriumsalze mit Quecksilberacetat bei Gegenwart von Wasser einige Zeit erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Alkali gelöst, die Lösung filtriert und durch Zusatz von Essigsäure die mercurierte Arsinsäure abgeschieden.

4-Amino-8-oxyquecksilber-phenylarsinsäure,



Kriställchen, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; das Dinatriumsalz ist leicht löslich in Wasser.

4-Amino-8,8-dioxyquecksilber-phenylarsinsäure,



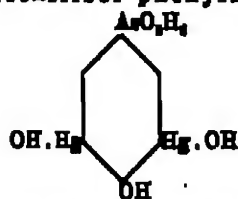
wird von der vorbeschriebenen Substanz durch fraktionierte Kristallisation der Dinatriumsalze getrennt. Das Dinatriumsalz der Dioxyquecksilberverbindung ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

4-Amino-8-oxyquecksilber-5-methylphenylarsinsäure,



Kristallinischer Körper, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das Dinatriumsalz ist leicht löslich in Wasser; die Lösung gibt beim Erhitzen von Kohlensäure einen Niederschlag des wenig löslichen Mononatriumsalzes.

4-Oxy-8,8-dioxyquecksilber-phenylarsinsäure,



Bildet ein in Wasser leicht lösliches, durch Alkohol fällbares Trinatriumsalz. Versetzt man die wässrige Lösung mit Kochsalz und säuert mit Salzsäure an, so fällt 4-Oxy-dichlorquecksilber-phenylarsinsäure $\text{H}_2\text{O}_2\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{HgCl})_2$ als weißer, kristallinischer Niederschlag aus.

4-Oxy-8-oxyquecksilber-5-methyl-phenylarsinsäure,



Kristallinische Substanz, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das Trinatriumsalz läßt sich aus sehr konzentrierter Lösung durch Alkohol abscheiden; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Endlich sind noch die beiden mercurierten Ansofarbstoffe:



und



dargestellt worden.

7. Primäre Aryl-arsindisulfide, -arsinsesquisulfide und -sulfarsinsäuren.

Wie die Arylarsinoxyde, so können auch die Aryl-arsinsäuren unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Schwefelalkali) ihren Sauerstoff gegen Schwefel austauschen; es entstehen dabei höher geschwefelte Arylarsinverbindungen¹⁾, und zwar sehr wahrscheinlich in erster Linie die Aryltrithioarsinsäuren $\text{RAaS}(\text{SH})_3$. Diese sind kaum im freien Zustande, wohl aber in Form von Salzen bekannt. Die primär gebildeten Trithio-arsinsäuren können nun in verschiedener Weise weiter reagieren. Entweder es wird ein Mol Schwefelwasserstoff abgespalten, und es entstehen Arylarsindisulfide:



Oder aber es treten aus 2 Molen Trisulfarsinsäure 2 Mole Schwefelwasserstoff und 1 Atom Schwefel aus, dann resultieren Aryl-arsinsesquisulfide:

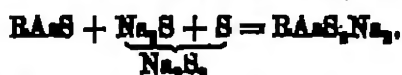


Welche von diesen beiden Reaktionen eintritt, dürfte von den Arbeitsbedingungen, in höherem Maße aber von der Natur der am Benzolkern vorhandenen Substituenten abhängen.

Die Aryl-arsindisulfide und -sesquioxide sind meist wohlcharakterisierte, kristallisierende Substanzen. Sie lösen sich in Schwefelalkalien zu Sulfosalzen; bei passenden Verhältnissen entstehen die Alkalisalze der Trithio-arsinsäuren:



Letztere können auch aus den Arylarsin-monosulfiden durch Einwirkung von Schwefelalkali und Schwefel, bzw. Alkalipolysulfid, erhalten werden:



Endlich sind hierher gehörige Körper gelegentlich auch aus den Arseno-verbindungen durch Behandlung mit Schwefel, bzw. Schwefelalkali, dargestellt worden (vgl. Phenyl-arsinsesquisulfid, Nitro-phenylarsindisulfid).

Phenylarsin-sesquisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}_3$.

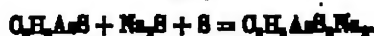
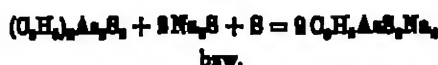
Eine wässrige Lösung von Phenylarsinsäure gibt selbst bei stundenlangem Einleiten von Schwefelwasserstoff nur eine leichte Fällung von Schwefel; erst allmählich vermehrt sich der Niederschlag und besteht

¹⁾ In gewissen Fällen allerdings, speziell in mineralisaurer Lösung, wirkt Schwefelwasserstoff auf die Arsinsäuren gleichzeitig reduzierend und schwefelnd ein, so daß Aryl-arsinmonosulfide (s. d.) entstehen.

dann aus einem Gemisch von Schwefel und dem Sesquisulfid. Viel zweckmäßiger stellt man dasselbe dar, indem man eine Lösung von Phenylarsinsäure in einem starken Überschuß wäßrigen Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff sättigt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Sulfid allmählich als harlige, gelbe Masse ab, die man mit Alkohol abwäscht und aus Benzol umkristallisiert [Schulte, B. 15, 1957]. Der Körper entsteht auch, wenn man Arsenobenzol (1 Mol) mit 2 Atomen Schwefel unter Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelammonium im Rohr erhitzt [Michaelis, Schulte, B. 15, 1959].

Phenylarsinesquisulfid kristallisiert aus Benzol in kleinen, an beiden Seiten abgeschrägten, durchsichtigen Säulen von schwach gelber Farbe, aus Essig in langen, schmalen Blättchen, aus Alkohol, Äther, in denen es schwer löslich ist, in feinen, weißen Nadeln. Es schmilzt bei 180° und zerfällt sich bei höherer Temperatur. In Ammoniak ist es sehr wenig löslich, leichter in Natronlauge, sehr leicht in Mehrfach-Schwefelnatrium.

Phenyltrithio-arsinsäures Natrium, $C_6H_5AsS_3(ONa)_2 + 6H_2O$, entsteht aus Phenylarsinesquisulfid oder auch aus Phenylarsinmonosulfid nach den Gleichungen:



In jedem Falle wird die Reaktion bei Gegenwart von Wasser in der Wärme vorgenommen. Um das Salz zu isolieren, kocht man zum Sirup ein und fällt mit absolutem Alkohol. Man erhält soßne Nadeln, die leicht verwittern; in Wasser sind sie sehr leicht, in Alkohol wenig löslich. Die wäßrige Lösung reagiert mit Salzsäure derart, daß die in Freiheit gesetzte Triethylarsinsäure in Phenylarsinesquisulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt:



[Schulte, B. 15, 1959—1960].

4-Methylphenyl-arsinesquisulfid, $(OH_2, C_6H_4)_2As_2S_3$, entsteht ganz analog der Phenylverbindung durch Behandlung einer ammoniakalischen Lösung von 4-Methylphenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff und Fällen mit Salzsäure. Die ausgeschiedene, harlige, gelbe Masse wird mit Alkohol gewaschen und mit Benzol extrahiert, wobei Schwefel zurückbleibt. Aus der Benzollösung fällt Alkohol das reine Sulfid in weißen Nadeln aus, die bei 119—120° schmelzen [Michaelis, A. 290, 202].

Benzylarsin-disulfid, C_6H_5, CH_2, AsS_2 . Benzylarsinsäure bzw. die Lösung ihres Magnesiumsalzes in verdünnter, wäßriger Salzsäure wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbes Öl ab; dasselbe löst sich in Salpetersäure unter Bildung von freiem Schwefel und Stickoxyden [Dehn, M. Grath, C. 68, 1, 1901].



Man löst in eine ammoniakalische Lösung von 2,5-Dimethylphenylarsinsäure Schwefelwasserstoff ein und fällt darauf mit Salzsäure. Der weiße Niederschlag wird durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Sm. 95° [Michaelis, A. 290, 202].

8-Nitrophenyl-arsindisulfid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}_2\text{S}_2$.

Dinitro-arsenobenzol (s. d.) wird in wässriger Suspension etwa eine Stunde mit Schwefelblumen gekocht; es vollzieht sich dann die Reaktion:

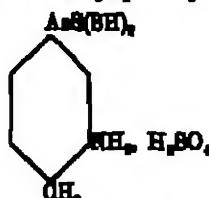


Man versetzt mit Ammoniak, in dem das gebildete Disulfid leicht löslich ist, filtriert und fällt mit Salzsäure. Die Substanz stellt ein weißes Pulver dar, das in Alkohol, Benzol wenig, in Äther, Chloroform, Wasser unlöslich ist. Es schmilzt gegen 80° und verpufft bei höherer Temperatur [Michaelis, Loesner, B. 27, 270].

8-Nitrophenyl-arsinesquisulfid, $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{As}_2\text{S}_2$.

10 g 8-Nitrophenylarsinsäure werden in 200 ccm Wasser von $50-60^\circ$ gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt; man läßt dann 18 Stunden stehen und wiederholt die ganze Operation mehrfach. Schließlich versetzt man mit Ammoniak, filtriert vom Schwefel ab und fällt mit Salzsäure. Der erhaltene gelbe, flockige Niederschlag wird in Benzol gelöst; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Squisulfid in kleinen, gelblichen Kristallen aus, die bei 110° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Sie sind in Alkalien leicht löslich; mit Oxydationsmitteln geben die Nitrophenylarsinsäure [loc. cit.].

Schwefelsäure 8-Amino-4-methylphenyl-trithiocarsinsäure,



8-Nitro-4-methylphenylarsinsäure wird in ganz konzentriertem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man erwärmt nun 18 Stunden auf dem Wasserbade, ersetzt das verflüchtigte Ammoniak durch frisches und wiederholt die Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Schließlich dampft man zur Trockne, zieht den Rückstand mit sehr schwach salzsaurehaltigem Wasser aus, filtriert und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Die Verbindung fällt dann als weißer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein amorphes, gelbliches Pulver bildet, in verdünntem Alkali leicht löslich ist und sich bei 185° zu arsenoxen begibt [Michaelis, A. 220, 224].

4-Acetaminophenyl-arsinesquisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}_2$.

Eine Lösung von 4-Acetaminophenylarsinsäure in 28%igem Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierauf verdünnt man mit Wasser etwa auf das sechsfache Volumen und fällt das Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure in Form schwerer weißer Flocken. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Sm. 205° ; sie ist leicht löslich in Äther und Pyridin, ziemlich löslich in Alkohol und Methyl- schwer in Toluol, Chloroform. Sie zeigt gegenüber der Arsinsäure erhöhte Toxizität [D.R.P. 205 617, C. 69, I, 807-808]. Vgl. auch Launoy, C. 11, I, 80.

para-Phenylglycin-arsindisulfid, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}_2\text{S}_2$.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Phenylglycin-p-arsinsäure wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dabei scheidet sich das Disulfid als Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen ein gelblich-weißes Pulver darstellt. Infolge Anwesenheit der Carboxylgruppe ist die Verbindung bereits in Soda löslich. Sie schmilzt von 70° an und versetzt sich bei 142° . Am Licht färbt sie sich allmählich gelb [D.R.P. 205 617, C. 69, I, 807].

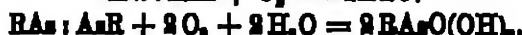
8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäuresulfid, $[(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{As}]_2\text{S}$.
 Eine Lösung von 8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure in Wasser und 2 Molen Natriummenge wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf, ohne Rückbleib auf dem Niederschlag, mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die abgesaugte und ausgewaschene Fällung teilt man in Aceton ein, wobei zunächst Lösung, darauf sofort reichliche Kristallisation erfolgt. Man fällt durch Zusetzen von etwas Wasser völlig aus; nur weiterer Reibung kann aus dickendem Xylol umkristallisiert werden. Es resultieren harte, warm stämmig verwachsene gelbe Kristalle, die bei etwa 160° unter Zersetzung schmelzen und sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe lösen [D.R.P. 255757].

8. Primäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Arsenverbindungen.

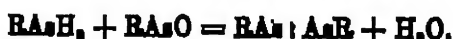
Bei energischer Reduktion gehen sowohl die Aryl-arsinoxyde als auch, allerdings meist schwieriger, die Arylarsinsäuren in Arsenverbindungen über:



Umgekehrt können diese durch Oxydationsmittel wieder in Arsinoxyde und Arsinensäuren zurückverwandelt werden:



Die Synthese der Arsenverbindungen, die von anorganischem Arsen ausgeht, ist nicht bekannt. Ueberhaupt ist erst in neuester Zeit neben der Reduktionsmethode ein zweites Verfahren aufgefunden worden, das zu Arsenkörpern führt. Es besteht in der Hinwirkung der primären Arsine auf die Arsinoxyde oder die Chlorarsine:



bzw.



[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099, D.R.P. 254187] und stellt ein Seitenstück dar zur Reaktion zwischen primärem Amin und Nitrosokörper. Diese führt bekanntlich zu Azoverbindungen, denen ja die Arsenverbindungen, woran auch der Name erinnern soll, analog konstituiert sind:



Arsenverbindung



Azoverbindung

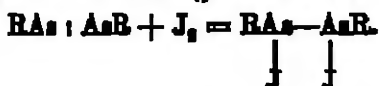
Wenn aber die Azogruppe ein starker Chromophor ist, so besitzt die Arsenogruppe höchstens sehr schwach chromophore Eigenschaften: die Arsenverbindungen sind meist mehr oder minder gelb gefärbt. Immerhin sind sie durch diese, wenn auch schwache, Färbung vor den meisten übrigen organischen Arsenverbindungen charakterisiert.

a) Arsenoverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten.

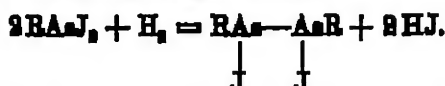
Diese sind meist durch Reduktion der entsprechenden Arsinoxyde mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung erhalten worden. Sie kristallisieren in Nadeln oder sind pulverförmig; in Alkalien, Säuren, Wasser sind sie unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten erinnern diese Arsenoverbindungen in gewissem Sinne an das elementare Arsen. So verbinden sie sich direkt mit Schwefel zu Arylarsinsulfiden, mit Chlor zu Chlorarsinen:



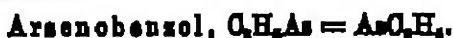
mit mehr Chlor entstehen natürlich Arylarsintetrachloride, $RAsCl_4$. Interessant ist die Einwirkung von Jod; 1 Mol Arsenoverbindung kann 2 Atome Jod addieren unter Bildung einer Jodarsenoverbindung:



Solche Jodarsenoverbindungen erhält man auch direkt durch Reduktion von Aryljodarsinen mit phosphoriger Säure:

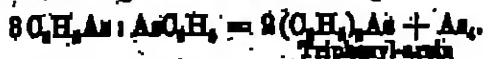


Sie sind sehr unbeständig. Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, verwandeln die Arseno- sowie die Jodarsenokörper in die entsprechenden Arsensäuren.

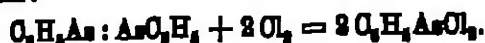


Man setzt zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Phenylarsinoxyd (s. d.) in Alkohol kristallisierte, phosphorige Säure im Überschuß und erwärmt, worauf sogleich die Masse zu einem Brei von Arsenobenzol gerät; nach dem Waschen mit heißem Alkohol und Trocknen im Vakuum ist die Substanz rein [Michaelis, Schulte, B. 14, 912]. Schwieriger verläuft die Reduktion der Phenylarsinsäure zum Arsenobenzol; man muß hier die Lösung der Säure mit der phosphorigen Säure mehrere Stunden auf 180° erhitzen [Michaelis, Schulte, B. 15, 1952].

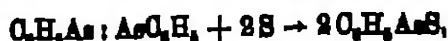
Arsenobenzol bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, die in Alkohol sehr wenig löslich sind; leichter lösen sie sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, doch verharren die Lösungen leicht. Der Körper schmilzt bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung nach der Gleichung:



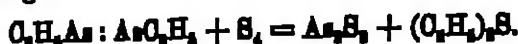
Mit Chlor vermischt sich Arsenobenzol unter starker Erwärmung zu Phenyldichlorarsin:



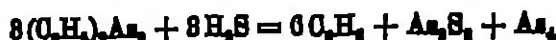
Beim Erhitzen mit 2 Atomen Schwefel entsteht Phenylarsinsulfid:



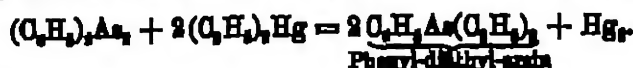
während mit mehr Schwefel kein höheres Sulfid gebildet wird, sondern Zersetzung erfolgt:



Erhitzt man im Rohr 1 Mol Arsenobenzol mit 2 Atomen Schwefel unter Zusatz von frisch bereitetem (wässrigem) Schwefelammonium, so wird ein Teil der Substanz in Phenylarsinsesquisulfid übergeführt. Mit alkoholischem Schwefelammonium, ebenso auch mit Jodwasserstoff, tritt in der Hitze vollständige Zersetzung ein:



Endlich verdient noch die Einwirkung von Quecksilberalkyl Erwähnung; sie führt (im Rohr, bei 150°) zu tertiären Arsenen:



[loc. cit.].



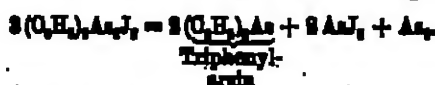
Eine alkoholische Lösung von Phenyldijodarsin wird mit phosphoriger Säure reduziert; das Jodarsenobenzol scheidet sich dabei in lebhaft gelben bis gelbroten Nadeln ab. Es ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren verwandelt es sich in ein Öl, das von Nadeln durchsetzt ist. Durch Aether lassen sich beide Körper trennen; das Öl erweist sich als Phenyljodarsin, die Kristalle als Phenylarsinsäure, so daß die Zersetzung nach der Gleichung stattgefunden hat:



Durch 2 Atome Jod wird Jodarsenobenzol in Phenyldijodarsin zurückverwandelt:



Salpetersäure oxydiert unter Ausscheidung von viel Jod zu Phenylarsinsäure. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz nach der Gleichung:



[Michaelis, Schulze, B. 14, 913; B. 15, 1933].

Homologe Arsenobenzole.

Tabelle 12.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
3,3'-Dimethyl-arsenobenzol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	108°	3-Methylphenyl-arsinoxyd wird in alkoholischer Lösung mit phosphoriger Säure reduziert	Michaelis, A. 289, 287
4,4'-Dimethyl-arsenobenzol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	134°	Aus 4-Methylphenyl-arsinoxyd mit phosphoriger Säure in Alkohol	Ebenda, S. 201
2,4,6,4'-Tetramethyl-arsenobenzol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	134 bis 198°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Ebenda, S. 223
2,4,6,4'-Tetramethyl-jodarsenobenzol $\text{J} \quad \text{J}$ $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	88°	2,4,6,4'-Tetramethyl-arsenobenzol wird in Alkohol suspendiert, 2 Atome Jod zugefügt und die Lösung verdunstet	Ebenda
2,5,2',5'-Tetramethyl-arsenobenzol	208°	Aus dem Arsinoxyd mittels phosphoriger Säure	Ebenda, S. 237
2,5,2',5'-Tetramethyl-jodarsenobenzol	97°	Aus der vorstehenden Verbindung durch Addition von Jod	Ebenda
Di-tert-Butyl-arsenobenzol $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	198°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Ebenda, S. 241
1,1'-Arseno-naphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$	221°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Michaelis, Schulte, B. 14, 918, B. 15, 1934
2,2'-Arseno-naphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$	224°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Michaelis, A. 290, 244
Arseno-biphenyl, 4,4'-Diphenyl-arsenobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	210°	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Säure	Lettermann, Dm., S. 24, Rostock 1911

b) Arsenoverbindungen mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

Unter den zahlreichen substituierten, primären Arylarainverbindungen, die die neueste „biologische“ Periode der Arsenchemie unter Führung Ehrlichs hervorgebracht hat, stehen heute die substituierten Arsenoverbindungen im Vordergrund des Interesses; gehört doch hierher das Heilmittel Salvarsan (= salzsaures 3,3'-Diamino-4,4'-di-ox-arsenobenzol).

Grundbedingung für den Ausbau dieses Gebietes war die Aufklärung der Konstitution des Atoxyla (s. d.), des Prozesses der Arsenierung und daran anschließend die Synthese zahlreicher neuer substituierter Arsen-säuren. Dann auch die Darstellung der substituierten Arsenverbindungen geht wie diejenige der Substanzen mit Kohlenwasserstoffresten, von den entsprechenden Arsen-säuren (bzw. Arsenoxyden) aus. Jedoch läßt sich das ältere Reduktionsverfahren durch Erhitzen mit phosphoriger Säure nur ausnahmsweise auf substituierte Körper übertragen, dann nämlich, wenn deren Benzolkern noch Kohlenwasserstoffcharakter besitzt, wie es bei Halogen-, Nitro-, Phenoläther-Arsen-säuren (bzw. -Arsenoxiden) der Fall ist. Sind dagegen reaktionsfähige Substituenten, insbesondere die Gruppen NH_2 , NR_2 , OH , im Benzolkern vorhanden, so versagt die ältere Reduktionsmethode meist den Dienst; denn dann sind die entstehenden Arsenverbindungen meist von einer derartigen Reaktionsfähigkeit und Empfindlichkeit gegen chemische und physikalische Ein-griffe, daß sie, kaum gebildet, unter der Einwirkung der phosphorigen Säure und der erhöhten Temperatur sofort weiter verändert werden. Statt ihrer erhält man daher nur Zersetzungsprodukte, bisweilen sogar elementares Arsen. In diesen Fällen bedurfte es also, um die Reaktion auf dem gewünschten Punkte festzuhalten, neuer Reduktions-methoden, von denen die hauptsächlichsten die folgenden sind [Ehrlich, Berthelm, B. 44, 1960 u. ff.]:

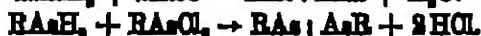
A. Stufenweise Reduktion. Man stellt zunächst das Arsen-oxyl dar und reduziert dieses zur Arsenverbindung 1. mit Natrium-amalgam, 2. mit Zinnchlorür-Salzsäure, 3. mit Natriumhydrosulfit.

B. Man reduziert die Arsen-säure direkt zur Arsenverbindung 1. mit Natriumhydrosulfit, 2. mit Zinnchlorür-Salzsäure und eventuell Jodwasserstoffsäure als Katalysator.

Welche von diesen Methoden im Einzelfalle den Vorsug verdient, das hängt hauptsächlich von den Eigenschaften der entstehenden Arsen-verbindung ab, insbesondere davon, ob sie in sauren oder in alkalischen Medien größere Empfindlichkeit zeigt. — Die „direkte Reduktion“ nach B. erscheint zwar einfacher als die „stufenweise“, ist aber nicht immer ausführbar und liefert bisweilen weniger reine Produkte als diese. Gans allgemein greifen die Reduktionsmittel die Verbindungen mit fünfwertigem Arsen schwieriger an als die mit dreiwertigem. Die Reduktion der Arsenoxyde zu Arsenverbindungen vollzieht sich daher bereits in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur, während die Arsen-säuren meist längeres Digerieren in mäßiger Wärme erfordern; dabei ist dann natürlich die Möglichkeit unerwünschter weiterer Veränderungen des Moleküls um so näher gerückt, je länger die Einwirkung, je höher die Temperatur, je mehr chemisch wirksame

Agentien (Säuren, Alkalien) in Lösung sind. In vielen Fällen erzielt man dennoch eine glatte Reduktion, wenn man sich des Natriumhydrosulfits bedient: dieses Reagens vermag dank seiner Energie schon bei kurzer Digestion in gelinder Wärme (40—60°) die Arsinsäuren zu Arsino-Benzolen zu reduzieren. Dabei bringt die Abwesenheit von starken Alkalien sowie von starken Säuren den großen Vorteil mit sich, daß im allgemeinen Komplikationen ausbleiben. Ideal ist freilich auch der Hydrosulfitprozeß nicht. Denn er liefert bisweilen Produkte, die in höherem Maße veränderlich und oxydabel sind als die auf anderen Wegen hergestellten Arsenverbindungen, wahrscheinlich infolge einer minimalen Beimengung von aus dem Hydrosulfit stammenden oder bei der Reduktion entstehenden katalytisch wirkenden Substanzen. Auch enthalten die Hydrosulfitreduktionsprodukte meist geringe Mengen an Arsen geschwefelter Körper, deren Bildung sich allerdings durch einen ständigen Zusatz von gewissen Salzen, wie Magnesiumchlorid, bei der Reduktion einschränken läßt. — Es sei noch hervorgehoben, daß die meisten Arsenverbindungen in Wasser, Natriumhydrosulfid bzw. -bisulfidlösung unlöslich sind, daher bei der Hydrosulfitreduktion als Niederschläge anfallen. Da sie außerdem durch ihre gelbe Farbe charakterisiert sind, so kann das Natriumhydrosulfid als ein allgemeines Reagens auf primäre, aromatische Arsinsäuren und Arsinoxyde benutzt werden.

Neben der Reduktion ist in neuester Zeit noch ein weiterer Weg für die Darstellung von Arsenverbindungen aufgefunden worden: er besteht in der Kondensation eines Arsins mit einem Arsinoxyd oder Chlorarsin:



Diese Methode ist besonders deshalb interessant, weil sie zuerst durch Verwendung eines Arsins und eines Arsinoxyds (Chlorarsins) mit anders geartetem Kohlenwasserstoffrest zu unsymmetrischen Arsenverbindungen geführt hat [Kahn, Chem. Ztg. 1919, 1099; D.R.P. 254187].

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen substituierten Arsenverbindungen zeigen im allgemeinen sehr wenig Neigung zu kristallisieren, manche besitzen sogar unangenehm kolloidale Eigenschaften. Die Darstellung völlig reiner Präparate, die insbesondere frei sind von Nebenprodukten, Anteile, Resten der Lösungsmittel, ist daher eine sehr schwierige Aufgabe¹⁾. Das Problem wird noch weiter kompliziert durch die große Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der Substanzen gegen-

¹⁾ Aus diesem Grunde sind Angaben über den Schmelzpunkt der Arsenverbindungen mit Vorbehalt aufzunehmen; keinesfalls genügt die bloße Bestimmung desselben zur Identifizierung.

über physikalischen Einflüssen (Wärme) und chemischen Agentien. So oxydieren sich diese Arsenverbindungen selbst im festen Zustande je nach der Konfiguration des Moleküls, schneller oder langsamer an der Luft¹⁾, noch stärker natürlich in Lösung, besonders in Gegenwart von Alkali. Wasser, sowie überhaupt hydroxylhaltige Lösungsmittel bewirken in Verbindung mit Säuren oder Alkalien (je nach der Natur der Substituenten) auch unter völligem Luftabschluß bei vielen substituierten Arsenverbindungen, in der Kälte allmählich, in der Wärme schneller, eine sehr komplizierte Zersetzung; es entstehen dabei stärker gefärbte Produkte, die ganz neue Eigenschaften besitzen und noch nicht näher untersucht worden sind [Ehrlich, Berthelm, B. 44, 1268; 45, 765]. Bedenkt man, daß nun außerdem die substituierten Arsenverbindungen alle diejenigen Reaktionen zeigen, die ihren substituierenden Gruppen eigen sind, so kann man sich ein Bild von der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit dieser Körperklasse machen.

Einen ähnlich aktiven Charakter zeigen nun die substituierten Arsenverbindungen nach den Untersuchungen Ehrlichs auch in ihrem biologischen Verhalten. Der Toxizität nach stehen sie zwischen Arsinsäuren und Arsinoxyden; sie sind einerseits viel toxischer als die entsprechenden Arsinsäuren, andererseits weniger toxisch als die Arsinoxydverbindungen. Ein Gehalt an Arsinoxydverbindung muß daher die Toxizität des Arsenkörpers erhöhen. Nun sind, wie oben ausgeführt, die Arsenverbindungen leicht oxydabel; bei Luftzutritt bilden sich aus ihnen größere oder geringere Mengen Arsinoxydverbindung. Solche Präparate werden daher eine erhöhte und wechselnde Toxizität zeigen. Für die Praxis folgt daraus die Notwendigkeit, beim Arbeiten mit Arsenkörpern alles zu vermeiden, was eine Oxydation der betreffenden Substanz zur Folge haben könnte; denn eine sichere Dosierung ist natürlich nur mit einem Stoff von konstanter Toxizität möglich. — Was nun die Wirkung der Arsenverbindungen auf Parasiten anlangt, so ist diese ganz anders geartet als bei den Arsinsäuren. Letztere wirken nach Ehrlich direkt überhaupt nicht ein, sie müssen erst im Organismus des Parasitenträgers eine Veränderung, Reduktion, erleiden, um in Aktion zu treten. Im Gegensatz dazu enthalten die Arsenverbindungen ihr Arsen schon in der dreiwertigen Form²⁾, in der es nach Ehrlich einzig

¹⁾ Will man sie unverändert aufbewahren, so muß man sie daher in evakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhren einhüllen.

²⁾ Dies trifft auch für andere Klassen primärer Arsenverbindungen, insbesondere für die Arsinoxydverbindungen zu, und insbesondere vermögen auch diese, wie früher erwähnt, eine direkte und sehr energische Wirkung auf die Protozoen aus-

und allein von den Chemoceptoren der Parasiten gebunden werden kann. Ihre Wirkung charakterisiert sich daher als eine direkte; die wirksame Substanz wird dem infizierten Körper als solche zugeführt, die Mühe der Reduktion wird ihm abgenommen und damit gleichzeitig ein Moment der Unsicherheit, hervorgerufen durch das verschieden starke Reduktionsvermögen der einzelnen Individuen, beseitigt oder mit anderen Worten eine weit sicherere Dosierung erzielt. Es sind also die Arsenverbindungen als Heilmittel den Arsinsäuren überlegen. Der strenge Beweis hierfür liegt in der von Ehrlich aufgefundenen Tatsache, daß ein gegen Arsinsäuren, z. B. Acetarsinsäure, gefestigter Trypanosomenstamm durch Arsinsäuren nicht mehr beeinflusst wird, durch gewisse Arsenverbindungen aber noch zur Abtötung gebracht werden kann. [Weiteres siehe unter Arsenophenylglycin, Arsenophenyl-thioglycolsäure, Salvarsan.]

a) Halogenierte Arsenverbindungen.

4,4'-Dijodarsenobenzol, $J_2C_6H_4.As = As.C_6H_4.J_2$.

4-Jodphenyl-arsinoxyd (a. d.) wird in konzentrierter Lösung mit 7—8 Teilen phosphoriger Säure 19 Stunden auf 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine gelbe Substanz dar, die bei $145-150^\circ$ schmilzt und in organischem Lösungsmittel unlöslich ist [Mameli, Patta, C. 68, XI, 1886].

b) Nitrierte Arsenverbindungen.

8,8'-Dinitro-arsenobenzol, $NO_2.C_6H_4.As = As.C_6H_4.NO_2$.

10 g 8-Nitrophenyl-arsinsäure werden mit Wasser und 40 g kristallisierten, phosphoriger Säure im Bombenrohr 19 Stunden auf 115° erhitzt; der ausgeschiedene gelbe Körper wird abfiltriert, mit heißem Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. Man erhält so 80% Ausbeute, während beim Arbeiten im offenen Gefäß die Reaktion unvollständig verläuft.

Das Dinitro-arsenobenzol bildet ein gelbes, schwarzes Pulver, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verpufft es, ohne vorher zu schmelzen, und hinterläßt eine voluminöse Kohle. Durch Salpetersäure wird es zur Nitrophenylarsinsäure oxydiert, beim Kochen mit Wasser und Schwefel bildet es Nitrophenyl-arsindisulfid (a. d.), mit Brom entsteht Nitrophenyldibromarsin, mit Chlor Nitrophenyl-arsintetrachlorid, das durch Behandeln mit überschüssiger Arsenverbindung in das Dichlorarsin übergeht [Michaelis, Loesener, B. 27, 268].

8,8'-Dinitro-4,4'-dimethyl-arsenobenzol,

$NO_2.C_6H_3(CH_3)_2.As = As.C_6H_3(CH_3)_2.NO_2$.

8 g 8-Nitro-4-methylphenylarsinsäure werden mit 80 g Wasser und 80 g phosphoriger Säure 24 Stunden im Bombenrohr im Wasserbad erhitzt. Der gebildete

sauren. Bisher haben sich allerdings, was hier nur kurz angedeutet werden kann, die Arsinoxyde im Heilversuch stets weniger günstig erwiesen als die Arsenverbindungen und daher sind vorläufig nur die letzteren in die Therapie eingeführt worden.

Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Die Substanz stellt ein feines, gelbes Pulver dar, unlöslich in allen Lösungsmitteln; zerfällt sich bei 165°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie unter Hinterlassung sehr voluminöser Kohle. Bildet mit Brom in Chloroform Suspension das Bromarsin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{AsBr}_2$ [Michaelis, A. 222, 810].

7-Dinitro-2,5,8,8'-tetramethyl-arsenobenzol,



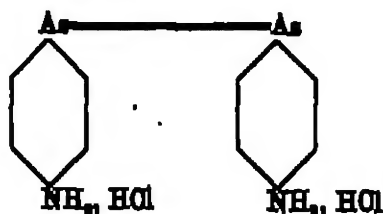
entsteht ebenfalls durch Reduktion der entsprechenden Arsinsäure, der Nitro-2,5-dimethylphenylarsinsäure, mit phosphoriger Säure im Rohr und ist ein gelbes, bei 165° umwandelbares Pulver, das bei stärkerem Erhitzen verpufft [Michaelis, A. 222, 828].

7) Amino-arsenobenzole.

4,4'-Diamino-arsenobenzol, p-Arseno-anilin,



Diese Verbindung ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Die reine freie Base erhält man direkt als hellgelben, mikrokristallinischen Niederschlag, wenn man eine methyllkoholische Lösung vom 4-Aminophenyl-arsinoxyd mit Natriumamalgam reduziert; man hat dann nur noch vom Quecksilber zu trennen, mit Methyllkohol und mit Wasser anzuwaschen und im Vakuum zu trocknen. Andere Reduktionsmethoden führen zunächst zu Salzen des Arseno-anilins. So liefert Amino-phenylarsinoxyd mit Zinnchlorür-Salzsäure einen schön gelben Niederschlag, der das Dichlorhydrat des Diamino-arsenobenzols darstellt:



Durch Behandlung mit Natriumlange erhält man daraus die freie Base. Man kann auch statt von dem Arsinoxyd von der Aminophenyl-arsinsäure ausgehen. Wählt man Zinnchlorür als Reduktionsmittel, so ist Zusatz eines Katalysators erforderlich, weil dieses Reagens auf die Arsinsäure in der Kälte zu träge einwirkt, in der Hitze aber Zersetzung hervorruft. Als katalytischer Beschleuniger dient Jodwasserstoff; seine Wirkung beruht darauf, daß er die Arsinsäure zunächst zum Arsinoxyd, HAsO , bzw. Arsinojodür, RAsJ , reduziert, unter Freiwerden von Jod. Das Zinnchlorür regeneriert nun einerseits den Jodwasserstoff immer wieder, andererseits reduziert es die gebildete Arsinoxydverbindung mit

Leichtigkeit zur Arsenoverbindung. Es resultiert auch hier das Dichlorhydrat des p-Arsenoanilins, allerdings nicht im reinen Zustande, sondern gemischt mit Jodhydrat (und vielleicht noch mit einer Jodarsenoverbindung, $\text{RAAsJ} - \text{AsJR}$); durch Behandeln mit Natronlauge liefert es jedoch die freie Base in reiner Form. — Die Anwendung eines Katalysators erübrigt sich, wenn man die Aminophenyl-arsinsäure mit Natriumhydrogensulfid reduziert. Man löst zu diesem Ende die Säure in 1 Mol wässriger Natronlauge und digeriert mit überschüssigem Hydrosulfid bei Gegenwart von Magnesiumsalz bei 50° so lange, bis die Niederschlagsmenge sich nicht mehr vermehrt; dann wird abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das Produkt ist in diesem Falle ein basisch-schwefligsaures Salz von der Zusammensetzung:



Mit Natronlauge geht es ebenfalls in die freie Base über, die allerdings in diesem Falle ein weniger gutes Aussehen zeigt.

Auch auf dem Wege der Kondensation, durch Zusammenbringen von 4-Amino-phenylarsin und 4-Amino-phenylarsinoxid in wässrig-saurem Lösung und nachheriges Ausfällen mit Natriumacetat ist Diamino-arsenobenzol erhalten worden:



[D.B.P. 254187].

Das Diamino-arsenobenzol bildet ein hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das um 260° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, sehr wenig löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Aether, gar nicht in Kohlenwasserstoffen. Löslich in kaltem Miesig, besonders leicht bei Zusatz einiger Tropfen Wasser; die hellgelbe Lösung zerfällt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines rothbraunen Niederschlags. Löslich ferner in 50%iger Essigsäure und in Pyridin; die (hinreichend) essigsauren Lösungen lassen sich beliebig mit Wasser verdünnen, während die Pyridinlösung durch Wasser stark gefällt wird. In stark verdünnter überschüssiger Salzsäure ist das p-Arsenoanilin als Base leicht löslich; starke Säure fällt aus diesen Lösungen das Chlorhydrat als gelben, flockigen Niederschlag; Alkalien sowie Natriumacetat scheiden die Base wieder ab.

Oxydationsmittel wirken sehr leicht auf die Verbindung ein; Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer (oder ammoniakalischer) Suspension sowie Jod in essigsaurer Lösung führen sie leicht in Aminophenylarsinsäure über. Das Diamino-arsenobenzol ist so leicht oxydabel, daß es kräftig reduzierend wirkt; so reduziert es ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte. Es zeigt ferner die Reaktionen der primären Aminogruppe, läßt sich also diazotieren und in Azofarbstoffe über-

führen und kondensiert sich mit Aldehyden sowie mit β -Naphthochinon-sulfonäure.

Von den Salzen des Arsenoanilins wurden oben schon erwähnt das Dichlorhydrat sowie das basische Sulfit. Ersteres ist ein schön gelbes, kristallinisches Pulver, das von ca. 151° an sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt. Es löst sich, wohl infolge hydrolytischer Spaltung, in reinem Wasser nicht klar auf, wird aber von hinreichend verdünnter Salzsäure (ca. $\frac{1}{4}$) leicht aufgenommen. In starker Salzsäure sowie in organischen Solventien ist es nicht löslich. Das basische Sulfit ist ebenfalls in Lösungsmitteln wenig löslich, auch mit Essigsäure oder stark verdünnter Salzsäure ist es schlecht in Lösung zu bringen, während mit starker Salzsäure leicht Zersetzungen eintreten. Erwähnung verdient endlich noch das schwefelsaure Salz. Dieses ist in Wasser und verdünnten Säuren äußerst schwer löslich; daher geben selbst sehr verdünnte, essig- oder salzsäure Lösungen des Arsenoanilins mit Schwefelsäure (bzw. Sulfaten) einen Niederschlag, eine Eigenschaft, die übrigens auch anderen Arsenobasen zukommt (z. B. dem 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzol) [Mhrlich, Berthelm, B. 44, 1262—1268; D.R.P. 206057, C. 69, I, 968].

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die Muttersubstanz des Diamino-arsenobenzols die in Form ihres Natriumsalzes⁵⁾ therapeutisch angewandte Arsanilsäure ist; dieselbe erfährt durch die Reduktion zum Arsenkörper eine außerordentliche Steigerung ihrer Toxizität, etwa auf den 80—40fachen Wert [M., B., loc. cit.; Mhrlich, B. 43, 27].

5) Acylierte Amino-arsenobenzole.

Arseno-oxanilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Man löst etwas Oxanilsäure (s. d.) in Wasser unter Zugabe von Natriumacetat, anderwärts Natriumhydrosulfit in Wasser, versetzt jede Lösung mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung und kühlt sie auf -15° ab. Nun gibt man die Flüssigkeiten zusammen und läßt 24 Stunden bei -15° stehen. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. So dargestellt, ist die Arseno-oxanilsäure in Alkalien löslich; durch Erwärmen mit denselben wird sie jedoch in eine unlösliche Verbindung übergeführt [D.R.P. 206057, C. 69, I, 968].

c) Arseno-arylglycine.

p-Arseno-phenylglycin,

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Phenylglycinarsäure wird in wässriger Lösung in gelinder Wärme mit überschüssigem Natriumhydrosulfit bei Gegenwart von Magnesium-

⁵⁾ Unter dem Namen „Akryl“, „Arsanil“ usw.

satz reduziert. Der Niederschlag wird abgeseugt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in überschüssiger Soda gelöst. Durch Ueberfütigen mit Essigsäure scheidet sich das Arsenophenylglycin aus dieser Lösung als rotbrauner Niederschlag ab; nach dem Trocknen und Zerreiben bildet es ein rotbraunes Pulver, das in Alkalien leicht löslich, in Alkohol, Äther, Benzol und in verdünnten Säuren unlöslich ist [D.R.P. 206087, O. 09, I, 968].

Das Dinatriumsalz⁵⁾ des Arsenophenylglycins kann durch Lösen der Substanz in der erforderlichen Menge starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol erhalten werden. Es ist ein mikrokristallinisches, lebhaft gelbes Pulver, das in Wasser sehr leicht mit neutraler, höchstens ganz schwach alkalischer Reaktion löslich ist. Es ist sehr veränderlich; an der Luft färbt es sich sehr schnell bräunlich und enthält alsbald beträchtliche Mengen des weit giftigeren Phenylglycinarsinoxyds. Unverändert aufbewahren läßt sich die Substanz nur in möglichst hoch evakuierten, zugeschmolzenen Röhren.

Das Arsenophenylglycin ist die erste Arsenoverbindung gewesen, deren biologisches Verhalten in eingehendster Weise von Ehrlich und seinen Mitarbeitern studiert worden ist. Es erschien für diesen Zweck geeignet, weil das neutrale, leicht wasserlösliche Natriumsalz eine bequeme Anwendung gestattete, hauptsächlich aber deshalb, weil diese Substanz eine relativ sehr geringe Toxizität mit einer sehr starken Wirksamkeit verbindet. Nach Ehrlich [B. 49, 17—47; Z. f. angew. Chem. 53, 2 ff.; O. 10, I, 1288] besitzen die Trypanosomen einmal eine mit dem (dreiwertigen) Arsen reagierende Gruppe, den Arsenoreceptor, dann aber eine weitere Gruppierung, die den Essigsäurerest verankert, den „Acetilloceptor“; sie werden daher vom Arsenophenylglycin gleichzeitig an zwei Stellen angegriffen, gleichsam mit einer „Beißzange“ gepackt. Infolgedessen ist das Arsenophenylglycin vielen anderen Stoffen in seiner Heilwirkung überlegen; es vermag selbst dann noch Heilung zu bewirken, wenn die Versuchstiere durch einen gegen Arsensäuren (Atoxyl, Arsacetin) gefestigten Trypanosomenstamm, der also durch diese Arsenikalien in keiner Weise mehr beeinflusst wird, infiziert sind. Das Wesen eines solchen festen Stammes sieht Ehrlich darin, daß der Arsenoreceptor eine „Eindrehung“, eine Verminderung seiner Avidität erfahren hat, so daß er das Arsen schwerer an sich zieht. Im Organismus des Versuchstieres ist daher in diesem Falle von den beiden möglichen Reaktionen: Bindung des Arsens durch den Parasiten bzw. Bindung des Arsens durch die Körperzellen

⁵⁾ Bisweilen auch als „Spiroarsen“, „Spiroarsyl“, „418“ bezeichnet.

des Parasitenträgers die letztere bevorzugt, das Arsenikale wird gleichsam „abgelenkt“ und der Parasit bleibt unbeeinflusst. Ganz anders im Falle des Arsenophenylglycins: dadurch, daß hier der Essigsäurerest vom Acetioceptor gebunden wird, wird der Heilstoff wieder an das Trypanosoma „herangebracht“ und kann nun die abtötende Kraft des Arsenrestes wieder betätigen.

Diesen theoretischen Betrachtungen entsprechen die mit dem Arsenophenylglycin erzielten Heilresultate. Sie sind bei trypanosomeninfizierten Tieren außerordentlich glänzend [vgl. Roehl, Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentelle Therapie, 1. Teil, Bd. 1, 333 (1909), O. 09, I, 1257]. Es gelingt hier, einem Organismus, dessen Blut mit Trypanosomen geradezu überschwemmt ist, mit einer einzigen Injektion zu sterilisieren und der dauernden Heilung zuzuführen (Ehrliche „Therapia sterilisans magna“). Weniger günstig waren die Ergebnisse in der Humanmedizin, wo die Substanz insbesondere gegen Schlafkrankheit, Syphilis und spätsyphilitische Erkrankungen (Paralyse) versucht worden ist. Die Verhältnisse liegen eben beim Menschen weit komplizierter als beim Tier, und das Problem der Sterilisation und Heilung wird durch viele störende Momente, wie spezifische Ueberempfindlichkeit, Degenerationsprozesse an lebenswichtigen Organen usw. außerordentlich erschwert (Ehrlich).

Auf die biologisch-medizinische Literatur über Arsenophenylglycin kann hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt seien nur noch zwei Arbeiten, die sich mit dem Schicksal der Substanz im Körper und den Ausscheidungsverhältnissen beschäftigen, nämlich: Fischer, Hoppe, O. 10, I, 44 und Breinl, Nierenstein, O. 10, I, 292.

p-Arseno-o-tolylglycin,



Es entsteht durch Reduktion der Tolylglycinsäure mit Natriumhydrosulfid bei Gegenwart von Magnesiumstaub und bildet ein gelbbraunes Pulver. In Wasser und dem meisten organischen Solventien ist es nicht löslich, es löst sich aber leicht in kohligen und kohlensauren Alkalien; schwärzt sich beim Erhitzen über 200° [D.R.P. 212203, O. 09, II, 436].

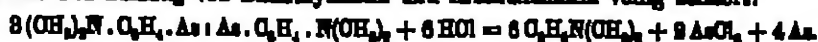
c) Alkylierte Amino-arsenobenzole.

4,4'-Tetramethyldiamino-arsenobenzol,



Man versetzt eine alkoholische Lösung von Dimethylamino-phenylarsocoryd nach und nach unter schwachem Erwärmen und lebhaftem Schütteln mit einem starken Überschuß von 2–4%igen Natriumalgalum. Nach 12 Stunden wird die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung läßt man in Chloroform und fällt mit Alkohol. Gelbes, kräftig kristalli-

weißes Pulver vom Sm. 202°, leicht löslich in verdünnter Säure, aus denen es durch Alkali unverändert wieder abgeschieden wird. Oxydiert sich an der Luft sowohl im festen Zustand wie in Lösung leicht zum Arsinoxyd. Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr mehrere Stunden auf 160° erhitzt, wird es unter Abzehrung von freiem Arsen und Bildung von Dimethylamin und Arsensichlorid völlig zerstört:



Das salzsaure Salz wird als rote, kristallinische Masse erhalten, wenn man die Base bis zur Sättigung in Salzsäure löst und nun im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure verdunsten läßt. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und oxydiert sich an der Luft rasch zum salzsauren Salz des Dimethylamino-phenylarsinoxyds [Michaelis, Rabinerson, A. 270, 144].

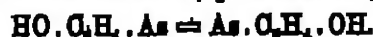
Homologe Verbindungen.

Tabelle 12.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
4,4'-Tetraäthylamino-arsenobenzol (C_2H_5) ₂ N · C ₆ H ₄ · As = As · C ₆ H ₄ · N(C ₂ H ₅) ₂	180°	Aus Dimethylamino-phenylarsinoxyd durch Reduktion mit Natriumamalgam	Michaelis, Rabinerson, A. 270, 147
4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dibrom-arsenobenzol $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{OH})_2\text{N} > \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \text{N}(\text{OH})_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	225°	Aus dem entsprechenden Arsinoxyd mittels Natriumamalgam	Mroczkowski, Dim., Rostock 1910, S. 48
4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethyl-arsenobenzol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{OH})_2\text{N} > \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \text{N}(\text{OH})_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	75°	Durch Reduktion des Arsinoxydes mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung	Michaelis, A. 220, 590 Mroczkowski, Dim., S. 48
4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-dimethyl-arsenobenzol	185°	Aus dem Arsinoxyd mit Natriumamalgam in Alkohol	Mroczkowski, Dim., S. 59
4,4'-Tetramethyldiamino-arsenonaphthalin (OH_2) ₂ N · C ₁₀ H ₆ · As = As · C ₁₀ H ₆ · N(OH) ₂	145°	Aus dem Arsinoxyd mit Natriumamalgam	Emde, S. 66

2) Oxy-arsenobenzole.

4,4'-Dioxy-arsenobenzol, p-Arseno-phenol,



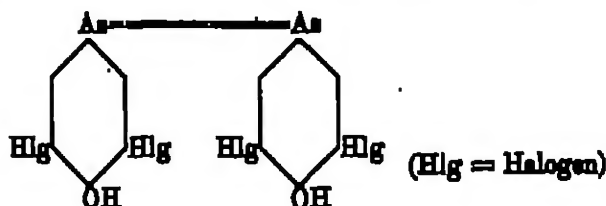
4-Oxyphenylarsinsäures Natrium wird in wässriger Lösung in gelinder Wärme und bei Gegenwart von Magnesiumsalz mit Natriumhydro-sulfit reduziert. Das in gelben Flocken anagschiedene Arsenophenol wird abfiltriert und anagewaschen. Getrocknet bildet es ein gelbbraunes

Pulver, das sich über 200° dunkel färbt und versetzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, verdünnten Mineralsäuren, dagegen leicht löslich in Natronlauge [D.R.P. 206456, O. 09, I, 964]. Leichter entsteht die Substanz durch Einwirkung von Natriumhydrogensulfid auf 4-Oxyphenylarsinoxid [D.R.P. 218504, O. 09, II, 1098].

Das Dinatriumsalz des Arsenophenols kann durch Lösen der Substanz in der erforderlichen Menge starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol als ein gelbes Pulver erhalten werden; es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

Das Arsenophenol vermag nach Beobachtungen Ehrlichs bei Mäusespirillen eine gewisse günstige Beeinflussung auszuüben. Diese Feststellung ist einer der Ausgangspunkte für die Synthese des Salvarsans (= salzsaures Arseno-aminophenol) durch Ehrlich und seine Mitarbeiter geworden; in systematischer, chemotherapeutischer Arbeit gelang es, die Atomgruppierung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{As}$ derart zu modifizieren, daß die spirilloide Wirkung maximal gestaltet, die schweren Nachteile des Arsenophenols (Schwierigkeit der Reindarstellung, hohe Giftigkeit, außerordentliche Avidität zum Sauerstoff, wobei das hochtoxische und heftige Entzündungen hervorrufende Phenylarsinoxid entsteht) aber auszuschließen. [Vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756; Ehrlich, Hata, Chemotherapie der Spirilloxen, S. 18 und 123, J. Springers Verlag].

3,5,8',5'-Tetrachlor-arsenophenol, 3,5,8',5'-Tetrabrom-arsenophenol, 3,5,8',5'-Tetrajod-arsenophenol,



entstehen analog dem Arsenophenol durch Reduktion der entsprechenden dihalogenierten Oxyphenylarsinsäuren mit Natriumhydrogensulfid und stellen hellgelbe Pulver dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Alkalien löslich sind und sich beim Erhitzen über 200° versetzen. Durch den Eintritt der beiden Halogenatome in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe ist der saure Charakter der letzteren derart vermindert, daß die (in Wasser leicht löslichen) Alkalisalze neutral reagieren [D.R.P. 235480, O. 11, II, 172—173]. Bemerkenswert ist, daß die jodierte Verbindung eine schwächere Wirkung auf Trypanosomen, aber eine

stärkere auf Spirillen ausübt als das Arsenophenol [Mhrlich, Hata, Chemotherapie der Spirillen, S. 124].

4,4'-Dimethoxy-arsenobenzol, p-Arseno-anisol,



entsteht aus der 4-Methoxyphenylaminosäure durch Erhitzen mit ca. 10 Teilen phosphoriger Säure und wenig Wasser im Bombenrohr auf 100°. Gelbes, fast amorph anziehendes Pulver, das bei 200° unter Zersetzung schmilzt [Michaelis, A. 290, 299].

4,4'-Dioxy-arsenobenzol, p-Arseno-phenetol,



Darstellung durch Reduktion des Acetoxy-phenylaminosäure. Gelbes, nur schwer rein zu erhaltendes Pulver, das leicht harzig wird [Michaelis, A. 290, 300].

p-Arseno-phenoxyessigsäure,



Man löst das Dinatriumsalz der Phenoxyessigsäure in Wasser und reduziert mit überschüssigem Natriumhydrosulfit bei 45° und bei Gegenwart von Magnesiumsalz. Die ausgeschiedene Arsenverbindung wird abgeseugt und ausgewaschen. Durch Lösen in der erforderlichen Menge starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol läßt sie sich in ihr Dinatriumsalz überführen. Dieses ist ein gelbes Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Essigsäure die freie Arsenophenoxyessigsäure als gelbem, voluminösem Niederschlag ab [D.R.P. 216970, O. 09, II, 2105]. (Biologisches Verhalten; vgl. unten.)

p-Arseno-phenylthioglykolsäure,



Phenylthioglykol-p-aminosäure wird zunächst durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in methanolischer Lösung zur Arsinoxidverbindung reduziert. In die erhaltene Lösung trägt man jetzt Natriumamalgam ein; es vollzieht sich dann die Reduktion zur Arsenverbindung und das Produkt scheidet sich in Form seines Dinatriumsalzes aus, das man abfiltriert und mit Methanol wäscht. Es ist ein gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; seine wässrige Lösung gibt mit Mineralsäure einen voluminösen, gelben Niederschlag der freien Arsenophenylthioglykolsäure [D.R.P. 216970, O. 09, II, 2105].

Die beiden zuletzt beschriebenen Substanzen, die Arsenophenoxyessigsäure und die Arsenophenylthioglykolsäure, enthalten beide, wie das Arsenophenylglycin, neben der Arsenogruppe den Essigsäurerest. Dementsprechend sind sie, im Einklange mit der für das Arsenophenylglycin (s. d.) entwickelten Theorie, von großer Wirksamkeit auf Trypanosomen und vermögen noch gegen Arsenalkuren (Atoxyl, Arsacetin) gefestigte Stämme zu vernichten [Mhrlich, Z. f. angew. Chemie 22, 2 ff.; O. 10, I, 1288].

4,4'-Dioxy-2,6'-dimethyl-arsenobenzol, Arseno-kresol,



Man kocht 4-Oxy-2-methylphenylaminosäure in etwa 1 Mol wässriger Natronlauge und reduziert mit Natriumhydrosulfit bei 50° und bei Gegenwart von Magnesiumsalz. Die ausgeschiedenen Flocken werden abgeseugt und ausgewaschen. Im getrockneten Zustande bildet der Körper ein gelbliches Pulver; sein Verhalten entspricht dem des Arsenophenols, von dem er ein Homologes darstellt [D.R.P. 204456, O. 09, I, 964].

b) Carboxylierte Arsenobenzole.

4,4'-Diacetamino-8,8'-dicarboxy-arsenobenzol, Arseno-acet-anthranilsäure,

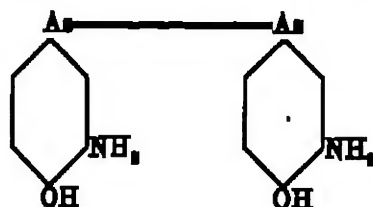


Acetanthrachin-arsensäure wird mit Wasser und Natriumacetat in Lösung gebracht und mit überschüssigem Natriumhydrosulfit bei 80–40° reduziert. Wenn die Menge der ausgeschiedenen Substanz sich nicht mehr vermehrt, wird abgeseigt und mit Wasser ausgewaschen. Getrocknet bildet die Verbindung ein hellgelbes, in Wasser unlösliches, dagegen in Alkalien lösliches Pulver; frisch gefällt ist sie auch in Alkohol löslich [D.R.P. 212905, C. 08, II, 485–486].

c) Arsenverbindungen des *ortho*- und *para*-Aminophenols.

In diese Gruppe gehören die zurzeit wichtigsten Arsenverbindungen, das Salvarsan mit den ihm am nächsten stehenden Derivaten, seine Isomeren und Homologen.

8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol [Basis des Salvarsans].



Zur Synthese dieser Substanz geht man von der 8-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure (s. d.) aus. Sie liefert durch partielle Reduktion zunächst die 8-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure, aus der man durch gelinde Reduktionsmittel das 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd

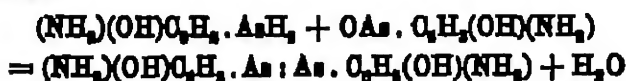


erhält. Dieses gibt mit Zinnchlorür-Salzsäure einen Niederschlag von salzsaurem, mit Natriumhydrosulfit einen Niederschlag von freiem Diamino-dioxy-arsenobenzol. Sehr gut läßt sich die Reduktion des Arsenoxyds auch mittels 4%igem Natriummalgam bewirken. Man arbeitet in wässriger Lösung, die man zweckmäßig wegen der Empfindlichkeit der Aminophenole und des Arseno-aminophenols im besonderen in alkali-

sehen Medien stets schwach essigsauer hält; die Base scheidet sich dabei als gelber Niederschlag ab.

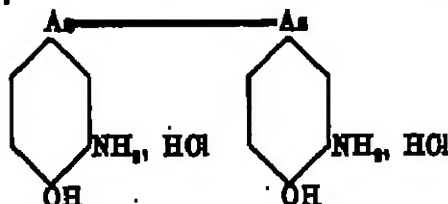
Die bisher besprochene Darstellungsmethode des Diamino-dioxy-arsenobenzols charakterisiert sich als eine stufenweise Reduktion der Nitro-oxy-phenylarsinsäure. Die verschiedenen Phasen des Prozesses lassen sich nun auch in eine einzige Operation zusammenfassen, derart, daß keine Zwischenprodukte in die Erscheinung treten. Eine solche Totalreduktion der Nitrophenylarsinsäure, bei der sowohl die Nitrogruppe zur Aminogruppe als auch der Arsinsäurerest zur Arsenogruppe reduziert wird, läßt sich durch Natriumhydrosulfit bewirken. Man löst die Arsinsäure in Wasser und ca. 2 Mol wäßriger Natronlauge und digeriert bei 55—60° mit einem starken Ueberschuß an Natriumhydrosulfit unter Zusatz von Magnesiumchlorid, bis die Menge des gebildeten, mikrokristallinischen, gelben Niederschlags nicht mehr zunimmt. Hierauf wird abgeseugt und mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Man erhält so ein Rohprodukt, das zwar noch durch Asche (besonders Calciumsalze), durch schweflige Säure, sowie geringe Mengen an Arsen geschwefelter Substanzen verunreinigt ist, aber zur Darstellung des reinen Dichlorhydrates dienen kann [Ehrlich, Berthelm, B. 45, 756—762; D.R.P. 224953, O. 10, II, 701—702].

Auch auf dem Wege der Kondensation, durch Einwirkung von 8-Amino-4-oxy-phenylarsin auf 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, ist 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol erhalten worden:



[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 254187]. (Betrifft die Eigenschaften der Base vgl. den folgenden Abschnitt.)

Salzsaures 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol, „Salvarsan“, „606“.



Zur Gewinnung des Dichlorhydrates löst man die Rohbase in Methylalkohol und der theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure, filtriert und rührt die Lösung in ein mehrfaches Volumen stark gekühlten Aethers ein. Alle diese und die folgenden Operationen sollen

unter möglichstem Luftabschluß vorgenommen werden. Das als feiner, mikrokristallinischer, fahlgelber Niederschlag ausgeschiedene salzsaurer Salz wird abgeseigt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet, worauf es sofort in hochvakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhren einschmelzen ist.

Das salzsaurer Diamino-dioxy-arsenobenzol ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, wenig löslich in Äthylalkohol, sehr wenig in Essenz, Aceton, Äther, konzentrierter Salzsäure.

Die gelbe wäßrige Lösung reagiert sauer auf Lackmus. Fügt man tropfenweise Natronlauge zu, so entsteht zunächst kein Niederschlag; die Fällung beginnt erst, nachdem auf 1 Mol des Dichlorhydrats ca. 1 Mol Natronlauge verbraucht ist. Führt man jetzt mit dem Alkalizusatz fort, so ist beim Verbrauch von 2 Mol Natronlauge das ganze freie Diamino-dioxy-arsenobenzol ausgefällt bei neutraler Reaktion der Flüssigkeit. Mit mehr Alkali geht der Niederschlag wieder klar als Alkaliphenolat in Lösung. Wendet man das Alkaliminimum an, also diejenige Menge, die gerade eben hinreicht, die Flüssigkeit wieder völlig zu klären, so reagiert eine solche Phenolatlösung mäßig alkalisch. Durch Kohlensäure wird sie gefällt und trübt sich aus diesem Grunde auch beim Stehen an der Luft; in kohlensaurem Natrium ist nämlich das freie Diamino-dioxy-arsenobenzol wenig löslich, unlöslich ist es in Natriumbicarbonat.

Im Gegensatz zum salzsaurer Salz ist das schwefelsaurer Diamino-dioxy-arsenobenzol sehr schwer löslich in Wasser; daher geben selbst verdünnte Lösungen des Chlorhydrats mit Schwefelsäure oder Sulfaten einen (gelblichweißen) Niederschlag. Diamino-dioxy-arsenobenzol zeigt ferner zahlreiche Farben- und Kondensationsreaktionen; so gibt es z. B. mit einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in verdünnter Salzsäure Orangefärbung und alsbald einen orangefarbenen Niederschlag. Die Reaktion ist auch bei starker Verdünnung deutlich; sie läßt sich weiter verschärfen, wenn man der Aldehydlösung etwas Sublimat zusetzt, und ist dann geeignet zum Salvarsannachweis in Körpergeweben.

Sehr bedenklich für die praktische Anwendung ist die Tatsache, daß das salzsaurer Diamino-dioxy-arsenobenzol gleich anderen Arsenverbindungen leicht oxydabel ist; der Luft ausgesetzt, enthält es alsbald einen größeren oder geringeren Prozentsatz¹⁾ an dem weit toxischeren Amino-oxy-phenylarsinoxid und ist infolgedessen selbst toxischer geworden. Die Injektion solcher Präparate wäre für die Patienten gefährlich; daher muß alles vermieden

¹⁾ Derselbe läßt sich chemisch bestimmen. Vgl. Ehrlich, Berthelm, B. 48, 764.

werden, was eine Oxydation der Substanz bewirken kann, wie Aufbewahrung in anderen als den offiziellen Packungen, längeres Stehenlassen der Injektionslösung, Schütteln derselben mit Luft usw.

Bei energischerer Sauerstoffeinwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobenzol, z. B. beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, entsteht Amino-oxy-phenylarsinsäure, so bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, oder wenn man der Lösung des Chlorhydrats solange Jodlösung zufügt, als das Jod verbraucht wird. Auf der letzteren Reaktion hat Gaebel (Ar. 249, 241—247) eine maßanalytische Salvarsanbestimmung basiert; die gefundenen Werte fallen jedoch etwas zu niedrig aus, wie dies von Ehrlich und Berthelm schon früher beim Diamino-arsenobenzol beobachtet wurde [B. 44, 1869].

Im festen Zustand ist das Dichlorhydrat bei der Aufbewahrung in den geeigneten Ampullen durchaus haltbar; weniger gilt dies für seine Lösungen. Namentlich sind die alkalischen Phenollösungen auch bei vollständigem Luftabschluß sehr veränderlich. Sie erleiden beim Stehen die gelegentlich schon erwähnte verwickelte Zersetzung der substituierten Arsenverbindungen, indem sie sich rot färben und schließlich unter völliger Verfärbung der Flüssigkeit dunkelrotbraune Niederschläge von komplizierter Zusammensetzung fallen lassen. Die Anfänge dieses Zersetzungsprozesses sind chemisch kaum, wohl aber auf biologischem Wege durch die Erhöhung der Toxizität nachzuweisen [Ehrlich, Berthelm, B. 45, 762—766].

Das salzsäure 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol, von Ehrlich und Berthelm im Georg Speyer-Hause dargestellt, wurde von Ehrlich und Hata in eingehendster Weise nach der biologischen Seite erprobt. Es folgte die schwere Zeit der Einführung in die Therapie, woran sich ein großer Kreis hervorragender Ärzte und Kliniker beteiligte. Im Dezember 1910 wurde das Mittel freigegeben. Es wird hergestellt durch die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. und unter der geschützten Marke „Salvarsan“ in den Handel gebracht. Es dient als hervorragendes Spezifikum gegen die schweren Spirillosen des Menschen, insbesondere Syphilis, Framboesie, Recurrens, und ist auch bereits bei anderen Krankheiten, wie Malaria tertiana, ferner in der Tierheilkunde bei der Brusteuche der Pferde und der afrikanischen Rotkrankheit mit Erfolg angewandt worden.

Bei der außerordentlichen Bedeutung des Salvarsans mögen hier einige weitere Daten ihre Stelle finden. Es war ein langer und vielfach gewundener Weg, den Ehrlich²⁾ und seine Mitarbeiter bis zur schließlichen Synthese dieses Präparates zurückzulegen hatten. Die Hauptmark-

²⁾ Vgl. Hesse und seine folgenden insbesondere Ehrlich-Hata, Chemotherapie der Spirillosen.

steine auf diesem Wege, dessen zahlreiche Stappen in der hohen Laboratoriumsnummer „606“ zum Ausdruck kommen, waren die folgenden:

1. Der Arsenoeceptor der Parasiten vermag nicht das fünfwertige, sondern nur das dreiwertige Arsen zu verankern. Es bedeutet daher einen großen Fortschritt, dem erkrankten Organismus die Mühe der Reduktion abzunehmen und ihm das Heilmittel gleich in der wirksamen Form der Arsenoverbindung darzubieten.

2. Mit Hilfe der arsenfesten Stämme (vgl. unter Arsenophenylglycin) wurde gezeigt, daß die Parasiten außer dem Arsenoeceptor weitere Chemoceptoren aufweisen, und es wurden chemische Gruppierungen, „Haptophore“, gefunden, die von diesen Chemoceptoren gebunden worden. Ein Stoff, der außer der toxophoren Arsengruppe einen Haptophor enthält, vermag daher den Krankheitserreger an mehreren Stellen, also besonders energiereich anzugreifen.

3. Das p-Arsenophenol wurde als wirksam auf Spirillen erkannt, war aber noch mit außerordentlichen Nachteilen behaftet. Durch systematische Modifikation der Atomgruppierung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{As}$, in engerer Fühlung mit den Tierversuchen, ergab sich als Endresultat, daß mit der Einführung einer Aminogruppe in *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe ein „therapeutisches Maximum“ erzielt wird.

So entstand also das Diamino-dioxy-arsenobenzol als ein wirkliches Heilmittel. Es erfüllt die Anforderungen, die man an ein solches stellen muß. Denn es ist nicht organotrop; bei richtiger Anwendung reduzieren sich die Nebenwirkungen auf ein Minimum; eine absolute Unschädlichkeit wird aber wohl ein wirksames Chemikale überhaupt niemals zeigen. Dabei ist es im höchsten Grade parasitotrop, genauer gesagt spirillotrop, da es ja auf Spirillen eingestellt ist. Diese beiden Punkte kommen zum Ausdruck in dem Verhältnis von heilender Dose zu ertragener Dose, dem Maßstab für die Güte und Brauchbarkeit eines Heilstoffes. Dieses Verhältnis liegt für das Salvarsan besonders günstig, indem man mit einem relativ geringen Bruchteil der ertragenen Dosis Heilung erzielt.

Auf eine sehr wichtige Berechnung sei noch hingewiesen. Eine große Reihe der bei der Anwendung des Salvarsans beobachteten sog. Nebenwirkungen sind nicht dem Präparat zur Last zu legen. Sie sind vielmehr, worauf zuerst Wechselmann aufmerksam gemacht hat, eine Folge der Verunreinigung des Wassers bzw. der physiologischen Kochsalzlösung, worin die Substanz zum Zwecke der Injektion gelöst wird, durch Bakterien und deren Endotoxine („Wasserfehler“) [vgl. Ehrlich, Münch. med. Wochenschr. Bd. 58, 2481 (1911) und Zeitschr.

f. Chemotherapie, I. Teil, Bd. 1, S. 1 u. ff. (1912)]. Denn die Anwesenheit der letzteren bedingt eine Erhöhung der Toxizität des Salvarsans [W. und N. Yakimoff, Münch. med. Wochenschr. Bd. 58, 2601 (1911); Bd. 59, 124 (1912)]. Ähnlich wirken gewisse Chemikalien wie Calciumsalze usw. [Gonder, Arch. f. Schiff- und Tropenhygiene Bd. 16, S. 87 (1912)]. Für die Praxis ergibt sich daraus die Notwendigkeit, beim Bereiten von Salvarsanlösungen zu Injektionen nur absolut reines Wasser zu verwenden, wie man es durch Destillation unmittelbar vor dem Gebrauch erhält.

Die Literatur über Salvarsan ist außerordentlich umfangreich und kann hier nicht berücksichtigt werden. (Ein Teil ist in den „Abhandlungen über Salvarsan“, gesammelt und herausgegeben von Ehrlich, Lehmanns Verlag, in Buchform erschienen.) Es seien wieder nur einige Arbeiten erwähnt, die auch chemische Daten bringen.

„Chemotherapie der Spirillosen“, Ehrlich-Hata, Springer Verlag.
Reaktionen des Salvarsans: Abelin, C. 11, II, 55. Bressanin, C. 11, II, 1908.

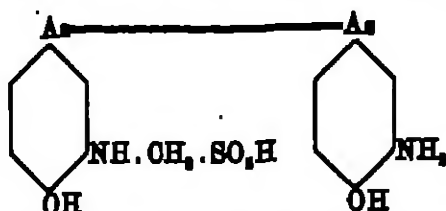
Nachweis, Analyse, quantitative Bestimmung; speziell auch im Hara (vgl. auch unter Reaktionen): Heiduschka, Bickel, C. 11, I, 841. Gaebel, Ar. 248, 49; 241 [1911]. Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 442. Merkuriew, C. 12, I, 1705. Lehmann, C. 12, II, 750.

Ausscheidung: Fischer, Hoppe, Münch. med. Wochenschr., 1910, Nr. 22. Greven, C. 12, II, 1764. Bongrand, C. 12, I, 274. Valenti, C. 12, I, 2042. Abelin, Münch. med. Wochenschr. 1911, 1771 (Nr. 28).

Derivate des 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols.

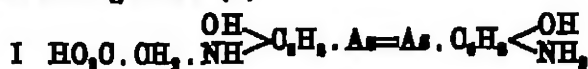
Die Handhabung des Salvarsans ist für den praktischen Arzt keine ganz einfache; um die Injektionsfähigkeit aus dem Handelspräparat zu bereiten, muß man zunächst in Wasser lösen, darauf durch Zusatz einer passenden Alkalimenge die Umwandlung ins Alkaliphenolat bewirken; auch reagiert diese Phenolatlösung alkalisch. Es ist daher versucht worden, das Salvarsan in eine Form überzuführen, die, bei gleicher Unschädlichkeit und Wirksamkeit, den Vorzug hat, sich in Wasser leicht und mit neutraler Reaktion aufzulösen. Verschiedene zu diesem Ende angearbeitete Verfahren haben das Gemeinsame, daß in die Amino-gruppe(n) des Diamino-dioxy-arsenobenzols ein saurer, salzbildender Rest eingeführt wird.

So läßt man nach D.R.P. 249726 auf die Base des Salvarsans Formaldehyd und Natriumbisulfit einwirken und gewinnt durch Fällung mit Salzsäure das 8- α -Sulfomethyl-amino-8'-amino-4,4'-dioxy-arsenobenzol



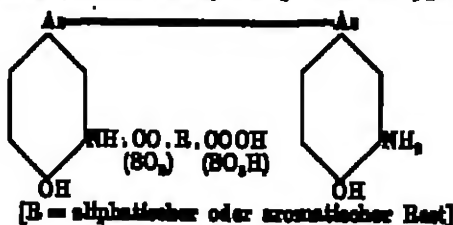
ein hellgelbrotes Pulver, unlöslich in Wasser und Lösungsmitteln. Dieser Körper bildet mit 1 Mol Alkali in Wasser leicht, mit neutraler Reaktion, lösliche Salze, die durch Eindampfen im Vakuum oder Fällen mit Alkohol (Aceton) in fester Form gewonnen werden können.

Nach dem D.R.P. 250745 bringt man Monohalogenessigsäure (oder deren Homologe) zur Einwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobenzol und gelangt so, je nach den Bedingungen, zur Dioxy-amino-arsenobenzol-aminoessigsäure (I) oder zur Dioxy-arsenobenzol-diaminoessigsäure (II)

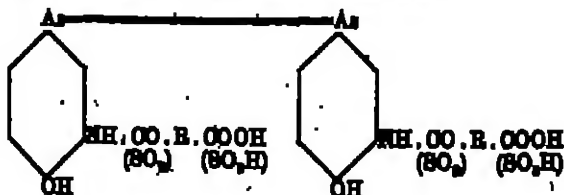


Diese Säuren lassen sich in Alkalien derart lösen, daß die Flüssigkeit neutral reagiert; die dabei entstehenden Alkalisalze werden durch Fällen mit Alkohol (Aceton) oder auch durch Eindampfen im Vakuum in fester Form erhalten.

Hier ist auch das belgische Patent 247660 zu nennen, nach welchem man aus Diamino-dioxy-arsenobenzol und den Chloriden mehrbasischer Säuren (Carbonsäuren, Sulfosäuren) Körper vom Typus



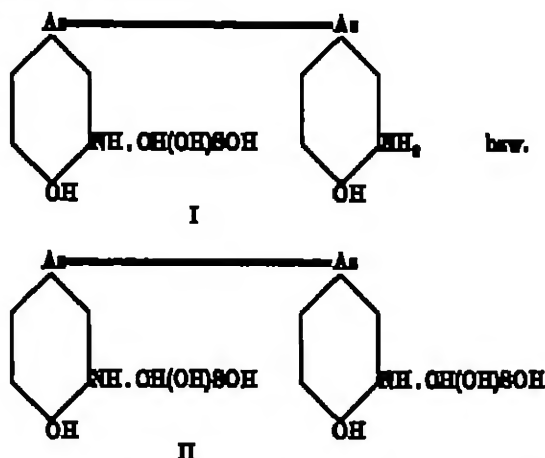
bzw.



erhält

Praktische Bedeutung hat das Verfahren des D.R.P. 245756, erlangt. Diamino-dioxy-arsenobenzol läßt sich mit Formaldehyd-

sulfoxylat kondensieren, wobei je nach den Bedingungen ein oder zwei Sulfoxylatreste in das Molekül eintreten. Die entstehenden Substanzen dürften die Konstitution:



haben. Verbindung I bildet mit 1 Mol Natrium, Verbindung II mit 2 Molen Natrium ein in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliches Natriumsalz, das durch Füllen mit Alkohol (Aceton) oder Eindampfen im Vakuum in fester Form erhalten wird. Das Natriumsalz der Verbindung I (mit einem Sulfoxylatrest) wird von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning unter dem geschützten Namen „Neosalvarsan“ in den Handel gebracht. Es bietet den Vorteil, daß es mit Wasser bzw. physiologischer Kochsalzlösung ohne weiteres eine zur Injektion geeignete Lösung liefert. Vgl. Ehrlich, Chem. Ztg. 1912, 687; Schreiber, Münch. med. Wochenschr. Bd. 59, 905 (1912); Chem. Ztg. 1912, 424.

Einige weitere Derivate des Diamino-dioxo-arsenobenzols, ein 8,8'-Diamino-4,4'-dioxo-5,5'-dijod-arsenobenzol, ferner Acetylprodukt, Harnstoff und Aldehyd-Kondensationsprodukte aus Diamino-dioxo-arsenobenzol sind in ihrem biologischen Verhalten beschrieben in Ehrlich-Hata, Chemotherapie der Spirochäten, S. 35 bis 42, woselbst die Konstitutionsformeln angegeben sind.

Methylierte 8,8'-Diamino-4,4'-dioxo-arsenobenzole.

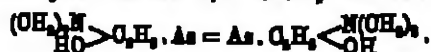
8,8'-Dimethylamino-4,4'-dioxo-arsenobenzol,



Methylamino-phenolantimonsäure wird unter Neutralisieren mit Natriumlange in Wasser gelöst und bei ca. 50° mit Natriumhydrosulfid reduziert. Man filtriert die ausgeschiedene Rohbase ab und wäscht mit Wasser aus. Sie läßt sich analog der nicht methylierten Verbindung in ein Dichlorhydrat überführen. Dieses bildet ein grauweißes oder gelbliches Pulver; seine wässrige Lösung gibt mit p-Dimethyl-

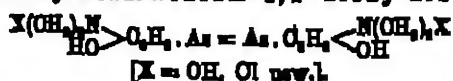
amino-benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure eine braunorange gefärbte Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag (Unterschied vom Salvarsan). Auf Zusatz von Natriumlange wird erst die Base gefällt, die dann als Alkalphenolat mit gelber Farbe in Lösung geht. Schüttelt man diese Phenolatlösung mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid, so scheidet sich ein Acetylprodukt aus; dasselbe ist unlöslich in wässriger Salzsäure, spielend löslich in Alkali (Unterschied vom Tetramethyldiamino-dioxy-arsenobenzol, s. d.). Das Sulfat des Dimethyldiamino-dioxy-arsenobenzols ist in Wasser schwer löslich, daher wird die wässrige Lösung des Chlorhydrats durch Schwefelsäure gefällt [Berthelm, B. 45, 2122].

3,3'-Tetramethyldiamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,



Entsteht durch Reduktion der Dimethyldiamino-phenolarsinsäure mit Hydrosulfit. Das Dichlorhydrat ist ein gelblich-weißes Pulver, leicht löslich in Wasser. Schwefelsäure fällt die wässrige Lösung nur ganz allmählich. Die Lösung der Base in möglichst wenig Alkali gibt beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid einen Niederschlag eines Acetylproduktes, das in verdünnter, wässriger Salzsäure klarlöslich ist, doch in Natriumlange aber nur ganz allmählich löst, indem die Acetylierung hier offenbar an der Hydroxylgruppe erfolgt (Unterschied vom Dimethyldiamino-dioxy-arsenobenzol, s. oben). [Berthelm, B. 45, 2122.]

3,3'-Hexamethyldiammonium-4,4'-dioxy-arsenobenzol,



Darstellung durch Reduktion der Trimethyldiammonium-phenolarsinsäure mit Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur. Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in wässriger Natriumlange und in verdünnter Salzsäure [Berthelm, B. 45, 2125].

Alle drei methylierten Diamino-dioxy-arsenobenzole zeigen gegenüber der nicht methylierten Verbindung, dem Salvarsan, eine stark erhöhte Toxizität und eine außerordentliche Verschlechterung der Heilwirkung; der Eintritt der Methylgruppe wirkt also hier, wie auch in anderen Fällen, ausgesprochen dytherapeutisch [loc. cit.].

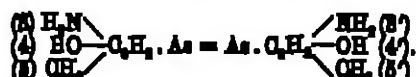
3,5,3',5'-Tetramino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,



Entsteht durch Behandeln der 3,5-Dinitro-4-ox-phenylarsinsäure mit stark überschüssigem Natriumhydrosulfit, indem sowohl die Nitrogruppen zu Aminogruppen, als auch der Arsensäurerest zur Arsenogruppe reduziert wird. Hellgelbes Pulver, nicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, dagegen leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich bei 155–157° unter Schwärzung [D.R.P. 234659, O. 10, II, 701–702].

Homologe und Isomere des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols

3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-dimethyl-arsenobenzol, Diamino-arsenokresol,

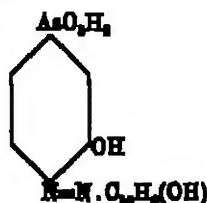


Bildung durch totale Reduktion der 8-Nitro-4-oxo-5-methylphenyl-arsinsäure mit Natriumhydrosulfid. Fahlgelbes Pulver, schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Schmilzt unter Zersetzung bei 165–167° [D.R.P. 224932, O. 10, II, 701].

4,4'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobenzol,



Man erhält die Verbindung durch Reduktion der 8-Oxy-4-amino-phenyl-arsinsäure (s. d.) [Benda, B. 44, 2582; D.R.P. 244790, O. 12, I, 1065–1066]. Einfacher ist es jedoch, diese Arsinsäure, die auf dem Umwege über ihre Diazo-verbindung erhalten wird, gar nicht erst zu isolieren. Man geht vielmehr von dem aus der Diazo-verbindung zu erhaltenden Asofarbstoffen aus, beispielsweise dem Farbstoff mit β -Naphthol:



Dieser wird in Wasser unter Zusatz von Natriumacetat gelöst und bei etwa 25° mit überschüssigem Natriumhydrosulfid versetzt. Erwärmt man jetzt gelinde (35–38°), so erfolgt unter Entfärbung die Spaltung des Asofarbstoffs in der bekannten Weise. Es entstehen die beiden Aminkörper 8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure und 1,8-Amino-naphthol. Man kühlt jetzt auf +10° ab und wäscht vom ausgefallenen Amino-naphthol ab. Die letzten Reste desselben entfernt man aus dem Filtrat durch Sättigen mit Kohlensäure. Nach nochmaligem Filtrieren digeriert man bei 65–70°. Dabei wird die in der Lösung befindliche 8-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure durch das noch vorhandene Hydrosulfid zur Arseno-verbindung, dem 4,4'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobenzol, reduziert. Letzteres scheidet sich in gelben Flocken aus, die schmilzt und mit Wasser gewaschen werden [Benda, B. 44, 2581; D.R.P. 244789, O. 12, I, 1065].

Aus dieser Rohbase kann man durch Lösen in alkoholischer Salzsäure, Filtrieren und Füllen mit Äther das dem Salvarsan isomere saure 4,4'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobenzol erhalten. Schwach gelbliches Pulver, leicht löslich in Wasser. Natriumacetat scheidet aus der Lösung des Chlorhydrats die freie Base ab, die mit Alkalilauge als Phenolat in Lösung geht.

Das schwefelsaure 4,4'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobenzol,



ist in Wasser schwer löslich und entsteht daher als Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfid [Benda, B. 44, 2583].

5,5'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobenzol,



Entsteht mittels durchgreifender Reduktion der 5-Nitro-8-oxy-phenyl-arsinsäure, s. B. mit Natriumhydrosulfid; gelbliches Pulver, löslich in Alkali. Berthelm, Hauptstück der organischen Arsenverbindungen. 11

lange und in Salzsäure. Das mikrokristallinische Dichlorhydrat ist ebenfalls isomer mit dem Salvarsan [Benda, B. 44, 8996].

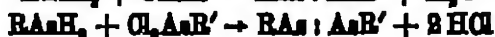
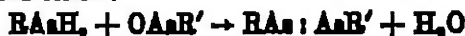
n) Arsenverbindungen des *ortho*-Phenyldiamins.

8,4,8',4'-Tetramino-arsenobenzol, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{As}=\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$.

Darstellung durch energiereiche Reduktion der 8-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure. Die Verbindung läßt sich zur 8,4-Diamino-phenylarsinsäure oxydieren [Berthelm, B. 44, 8098].

λ) Unsymmetrische Arsenverbindungen.

Im vorhergehenden ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß man durch Kondensation von Arsinen mit Arsinoxyden (Chlorarsinen) zu Arsenverbindungen gelangen kann. Mit Hilfe dieser Reaktion ist es zuerst gelungen, auch unsymmetrische Arsenverbindungen darzustellen:



[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099; D.R.P. 254187].

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese unsymmetrischen Arsenkörper auch auf dem Wege der Reduktion hergestellt werden können. Mischt man nämlich zwei verschiedene Arsinsäuren oder Arsinoxyde oder eine Arsinsäure mit einem Arsinoxyd (mit anders geartetem Kern) im molekularen Verhältnis und unterwirft dieses Gemisch der Reduktion, so sollte man theoretisch die gleichzeitige Bildung von drei verschiedenen Arsenverbindungen erwarten (zwei symmetrischen und einer unsymmetrischen: RAs:AsR , R'As:AsR' , RAs:AsR'): in Wirklichkeit entsteht aber nur die unsymmetrische Verbindung:



[D.R.P. 251104, O. 12, II, 1414].

Die unsymmetrischen Arsenverbindungen zeigen in chemischer und biologischer Hinsicht die Merkmale ihrer beiden verschiedenen Komponenten in sich vereinigt.

Methan-arseno-8-amino-4-oxy-benzol.



Ein Gemisch gleicher Moleküle Methylarsinoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd wird in methylalkoholisch-wässriger Lösung der Reduktion mit Natriumhydrosulfit unterworfen. Das Produkt scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus und bildet nach dem Anwaschen und Trocknen ein gelbes Pulver, das in verdünnter Salzsäure sowie in wässriger Natronlauge löslich ist; die salzsäure Lösung kräut sich sehr bald, sofort beim Erwärmen, die alkalische ist beständiger [D.R.P. 253226].

4-Amino-4'-oxy-arsenobenzol, $H_2N.C_6H_4.As = As.C_6H_4.OH$. Darstellung durch Kondensation von 4-Aminophenylarsin mit 4-Oxyphenylarsinoxyd in methylalkoholisch-wässriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure; durch Zusatz von Natriumacetat wird das Produkt ausgefällt. Gelbes Pulver, scheidet sich bei ca. 200°; löslich in Salzsäure und Natronlauge, unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln [D.R.P. 254187].

8-Amino-4-oxy-arsenobenzol, $(H_2N)(OH)C_6H_4.As = As.C_6H_4$, entsteht durch Kondensation von 8-Amino-4-oxy-phenylarsin mit Phenylarsinoxyd [D.R.P. 254187] oder durch Reduktion eines Gemisches aus 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd (1 Mol) und Phenylarsinoxyd (1 Mol). Fahlgelbes Pulver, löslich in Alkohol, Aceton, verdünnter Salzsäure und Natronlauge [D.R.P. 251104, C. 12, II, 1414].

Dichlorhydrat des 8',4-Diamino-4'-oxy-arsenobenzols,



Man reduziert ein molekulares Gemisch aus Amino-oxy-phenylarsinsäure und Amino-phenylarsinoxyd (oder Amino-phenylarsinoxyd) mit Natriochlorid-Salzsäure unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure. Das Dichlorhydrat fällt dabei als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus. Es ist in Wasser klar löslich und gibt beim Uebersättigen mit Alkali eine ebenfalls klare Lösung des Alkaliphenols. Aus der Lösung des sauren Salzes fällt Schwefelsäure ein unlösliches Salz als hellgelbes, flockiges Niederschlag [D.R.P. 251104, C. 12, II, 1414].

4-Glycin-8'-amino-4'-oxy-arsenobenzol,



Man kondensiert saures Phenylglycin-arsenochlorid,



oder auch Phenylglycinarsinoxyd mit Amino-oxy-phenylarsin [D.R.P. 254187]. Oder man unterwirft ein molekulares Gemisch aus Phenylglycin-arsinoxyd und 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd der Reduktion mit Natriumhydrosulfit [D.R.P. 251104, C. 12, II, 1414]. Das Produkt bildet ein gelbes bis bräunliches Pulver, das elementar als Carbonat sauren in ganz schwachen Alkalien (Natriumbicarbonat), andersseits als Amin in verdünnter, wässriger Salzsäure klar löslich ist.

3,5-Dichlor-4,4'-dioxy-8'-amino-arsenobenzol,



Ein molekulares Gemenge aus 3,5-Dichlor-4-oxyphenylarsinoxyd und 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd wird mit Natriumhydrosulfit reduziert. Das Produkt bildet ein lebhaft gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, klar löslich in verdünnter, wässriger Salzsäure, in Natronlauge sowie in Sodälauge; es löst sich ferner in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und besonders leicht in Äther [D.R.P. 251104, C. 12, II, 1414].

II. Die sekundären Arsinverbindungen.

1. Sekundäre Arsine.

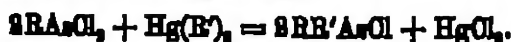
In dieser Reihe ist bisher einzig und allein beschrieben das

Diphenylarsin, $(C_6H_5)_2AsH$.

Es entsteht analog dem Phenylarsin durch Reduktion der Diphenylarsinsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und bildet ein farbloses Öl, das unter 25 mm Druck bei 174° siedet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; an der Luft wird es fast augenblicklich zu Diphenylarsinoxyd und Diphenylarsinsäure oxydiert. Mit Brom in Äther entsteht Diphenylarsintribromid, $(C_6H_5)_2AsBr_3$, mit Jod Diphenylarsiniodid, $(C_6H_5)_2AsJ$ [Dehn, Willcox, Am. 35, 45]. Ueber die Zersetzung des Diphenylarsins durch Hitze vgl. Dehn, Am. 40, 119.

2. Sekundäre Halogenarsine.

Diese Körperklasse ist wichtig, weil sie im allgemeinen das Ausgangsmaterial für die Bereitung der anderen sekundären Arsinverbindungen darstellt. — Sieht man von speziellen Bildungswegen ab, so führen zwei Wege zu den sekundären Halogenarsinen. Entweder man geht von den primären Chlorarsinen aus und behandelt sie mit Quecksilberdiäryl, wobei die Bildung der sekundären Verbindung im wesentlichen nach der Gleichung erfolgt:

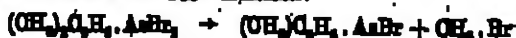


Oder man lagert an die tertiären Arsine Halogen an und erhitzt die entstandenen Arsindihalogenide bzw. unterwirft sie einer geeigneten Destillation; sie spalten sich dann in sekundäre Halogenarsine und Halogenkohlenwasserstoff:



Durch Einwirkung von Alkali gehen die sekundären Halogenarsine in die entsprechenden Oxyde über, aus denen sie umgekehrt durch Einwirkung starker Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden können.

Methyl-phenyl-bromarsin, $(CH_3)(C_6H_5)AsBr$, wird aus Dimethylphenylarsin-dibromid bei 180° erhalten:

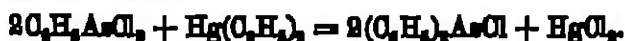


[Winmill, Soc. 181, 725]. Farblose Flüssigkeit vom Sd. 250° .

Äthylphenyl-chlorarsin, $(C_2H_5)(C_6H_5)AsCl$, entsteht ebenso aus Diäthylphenyl-arsindichlorid bei $180-185^\circ$. Farblose Flüssigkeit, die bei 94° unter Zersetzung siedet [Soc. 181, 720-721].

Aethylphenyl-bromarsin, $(C_2H_5)(C_6H_5)AsBr$. Darstellung aus Diäthylphenyl-arsin-dibromid bei 800° im Kohlensäurestrom. Fast farblose Flüssigkeit, die sich bei Destillation unter Atmosphärendruck zersetzt [Boc. 101, 790].

Diphenylchlorarsin, $(C_6H_5)_2AsCl$, wurde zuerst als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Phenylchlorarsins aus Quecksilberdiphenyl und Arsenchlorid beobachtet [La Coste, Michaelis, A. 201, 215]. Zur Darstellung läßt man Quecksilberdiphenyl auf Phenylchlorarsin in der Siedehitze einwirken:



Um die Bildung von Triphenylarsin möglichst zu vermeiden, verwendet man einen starken Ueberschuß von Phenylchlorarsin und erhitzt nur kurze Zeit (5—10 Minuten). Man gießt dann vom Rückstande ab, wäscht mit Arsenchlorid nach und fraktioniert. Das Diphenylchlorarsin geht oberhalb 800° über [La Coste, Michaelis, A. 201, 219; M., Link, A. 207, 195; M., A. 221, 141]. Auch aus Triphenylarsindichlorid kann Diphenylchlorarsin durch fraktionierte Destillation unter 13—14 mm Druck erhalten werden (neben Chlorbenzol):



[M., A. 221, 142; vgl. auch Franz. P. 440 128, Rep. Chem. 1912, 515]. Endlich entsteht es aus dem entsprechenden Oxyd (s. d.) mittels Salzsäure [M., A. 221, 142 und 148].

Das Diphenylchlorarsin bildet eine an der Luft nicht rauchende, hellgelbe, öartige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,48281 bei 15° . Es siedet unter Atmosphärendruck bei 888° , bei 280° unter 13—14 mm Druck. In Wasser ist es unlöslich und wird davon in keiner Weise verändert. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Mit Chlor und Brom liefert es feste Additionsprodukte, konzentrierte Salpetersäure oxydiert bei längerem Kochen zu Diphenylarsinsäure.

Diphenyl-bromarsin, $(C_6H_5)_2AsBr$, wurde aus Diphenylarsinoxid durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr erhalten; gelbe ölige Flüssigkeit, die bei 886° siedet, aber auch im Kohlensäurestrom nicht völlig unzersetzt destillierbar ist [La Coste, Michaelis, A. 201, 220].

Diphenyl-jodarsin, $(C_6H_5)_2AsJ$, ein dunkelrotes Öl, wurde durch Einwirkung von Jod auf Diphenylarsin erhalten [Dehn, Wilcox, Am. 22, 46].

Dinitro-diphenyl-chlorarsin, $(NO_2.C_6H_5)_2AsCl$. Man behandelt Tetranitro-tetraphenyl-diarsin, $(NO_2.C_6H_5)_4As-As(C_6H_5.NO_2)_2$, in Benzollösung mit Chlor bis zur Lösung. Es zerfällt in Dinitro-diphenyl-arsintrichlorid, $(NO_2.C_6H_5)_2AsCl_3$, das durch Schütteln mit überschüssigem Ausgangsmaterial in Monochlorid übergeht. Man filtriert und verdunstet, wobei das Chlorarsin in schwach gelblichen Nadelchen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 112° , sind leicht löslich in Benzol, Chloroform sowie in Alkalien (nicht in Ammoniak). Durch Kochen mit Wasser liefert die Substanz das entsprechende Hydroxyd,



[M., A. 221, 142].

Dinitro-diphenyl-bromarsin, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsBr}$, entsteht völlig analog der Chlorverbindung und bildet durchsichtige wasserhelle Blättchen vom Sch. 98° .
 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-chlorarsin, Di-p-anisyl-chlorarsin, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$.

Man behandelt das entsprechende Arsinoxyd (s. d.) mit konzentrierter Salzsäure. Durch Umkristallisieren aus Äther erhält man lange, dünne, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Äther sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich sind und bei $79-80^\circ$ schmelzen [M., Weiss, B. 29, 50].

Diphenyl-jodarsin-4,4'-dicarbonsäure, Dibenzarsinjodür,
 $(\text{OO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$.

Man erhält Dibenzarsinsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Das gebildete gelblichweiße Pulver wird abfiltriert, getrocknet und in Äther gelöst. Beim Verdunsten hinterbleibt das Produkt als undeutlich kristallinische Masse. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; Wasser zersetzt beim Kochen unter Bildung von Jodwasserstoff. Der Sch. liegt oberhalb 200° [La Coste, A. 208, 24].

Phenyl-4-methylphenyl-chlorarsin,



Man erhält die Substanz analog dem Diphenyl-chlorarsin durch Einwirkung von Quecksilber-di-p-tolyl auf Phenylchlorarsin in der Siedhitze. Man gießt vom Rückstand (HgCl_2) ab und versetzt mit Petroläther, wobei sich dunkle, ölige, später fest werdende Produkte abscheiden. Aus dem Filtrat verjagt man den Petroläther und fraktioniert dann im Kohlen säurestrom. Bis 800° geht Phenylchlorarsin über; die weitere Destillation erfolgt dann im Vakuum, wobei das Reaktionsprodukt zwischen 818 und 837° (20 mm Druck) übergeht. Es wird durch Rektifikation gereinigt und bildet dann eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und gegen Wasser beständig ist. Unter Atmosphärendruck dürfte der Siedepunkt bei ca. 847° liegen; übrigens siedet die Substanz nicht einmal im luftverdünnten Raum konstant ($815-837^\circ$ bei 20 mm, $815-840^\circ$ bei 80 mm). Sie zeigt nämlich in der Hitze, ebenso wie andere Diaryl-chlorarsine, zur Zersetzung in tertiäres Arsin und primäres Chlorarsin:



[M., A. 221, 135].

4,4'-Dimethyl-diphenyl-chlorarsin, Di-p-tolyl-chlorarsin,



Die Substanz entsteht (neben Tritolyl-arsin) durch Einwirkung von Quecksilber-di-p-tolyl auf stark überhitztes p-Tolylchlorarsin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$, in der Siedhitze. Beim Fraktionieren geht der Körper etwa zwischen 230° und 300° über; der Siedepunkt dürfte etwa bei $240-245^\circ$ liegen, ist aber auch hier nicht konstant wegen der bei der vorstehenden Substanz erwähnten Spaltung [La Coste, A. 208, 18]. Di-tolylchlorarsin kann ferner aus dem Tritolyl-arsindichlorid erhalten werden, wenn man dieses im luftverdünnten Raum destilliert:



Aus dem Destillat scheidet sich das Chlorarsin in Kristallen ab, die nach dem Abpressen und Umkristallisieren aus Alkohol bei 45° schmelzen [M., A. 221, 190].

3. Sekundäre Arsinoxyde und -hydroxyde.

Man sollte erwarten, daß die sekundären Halogenarsine durch Einwirkung von Alkali in die entsprechenden Hydroxyde übergehen:



Diese „diarylarisinigen Säuren“ sind aber nur in seltenen Fällen erhalten worden, dann nämlich, wenn im Benzolkern gleichzeitig stark negative Substituenten (NO_2 , $COOH$) vorhanden sind. Meist entsteht statt des Hydroxyds das Oxyd von der Formel $R_2As-O-AsR_2$, und die zugehörige „diarylarisinige Säure“ kann nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Ester $R_2As.OH'$ isoliert werden. — Durch starke Halogenwasserstoffsäuren werden die sekundären Arsinoxyde und -hydroxyde in die entsprechenden Halogenarsine zurückverwandelt.

Diphenylarsinoxyd, $[(C_6H_5)_2As]_2O$.

Natriumkarbonat wirkt auf Diphenylchlorarsin nicht ein, auch wäßrige Kali- oder Natronlauge reagiert nur schwer. Die Umwandlung in das Oxyd geht aber glatt von statten, wenn man das Chlorür in Alkohol löst und in der Hitze so lange alkoholische Kalilauge zufügt, bis die Reaktion alkalisch bleibt. Man filtriert vom Ohlorkalium ab, verdunstet den Alkohol und wäscht den Rückstand alkalifrei. So dargestellt, bildet das Oxyd eine amorphe, weiße Masse. Aus heißem Äther kann es in warzenförmigen Kristallen erhalten werden, die bei $91-92^\circ$ schmelzen [La Coste, Michaelis, A. 201, 229]. Eine direkte Synthese des Diphenylarsinoxyds beobachteten Sachs und Kantorowicz [B. 41, 2768] bei kurzer²⁾ Einwirkung von arseniger Säure auf Phenylmagnesiumbromid in Äther; den Schmelzpunkt geben diese Autoren zu $90-91^\circ$ an. Bemerkenswert ist das Verhalten des Diphenylarsinoxyds gegen Reduktionsmittel. Erhitzt man es in alkoholischer Lösung mit phosphoriger Säure, so wird es zum Tetraphenyl-diarsin (Phenylkakodyl):



reduziert [M., Schulte, B. 15, 1954].

Diphenylarsinigsäure-phenylester, Phenoxyl-diphenylarsin, $(C_6H_5)_2As(O.C_6H_5)$. Wird aus Diphenylchlorarsin und Phenolatium in Xylol erhalten. Farbloses Flüssigkeit, erstarrt nicht im Eis-Kochsalzgemisch. D. 1,3118 bei 11° , Bd. 280-281° unter 15 mm Druck. Kochendes Wasser spaltet den Ester in Phenol und Diphenylarsinoxyd [M., A. 221, 143].

Dinitro-diphenyl-arsinhydroxyd, Dinitro-diphenyl-arsinige Säure, $(NO_2.C_6H_4)_2As.OH$. Man behandelt das Chlorarsin mit Alkali; beim Ansäuern scheiden sich weiße Flecken des Hydroxyds aus. Am Alkohol kristallisiert es in verflachten Nadelchen, die bei 149° unter Braunfärbung schmelzen. Bemerkens-

²⁾ Bei längerer Digestion entstand Triphenylarsin.

wert ist, daß die Substanz bei dreistündigem Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht verliert [M., A. 221, 145].

Ein Dinitro-diphenylarsinhydroxyd ist auch im D.R.P. 234845 erwähnt. Es soll durch gefällige Reduktion einer Dinitro-diphenyl-arsinsäure (welcher wird nicht genannt; vielleicht ist die 4,4'-Dinitro-diphenylarsinsäure, s. d., des D.R.P. 250264 gemeint) mit Hilfe von Jodwasserstoff in Lösunglösung entstehen. Verpufft beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Soda, löslich in Essig, sowie in Natriumlösung mit gelber Farbe.

Dimethoxy-diphenylarsinoxyd, Di-p-anisylarsinoxyd,



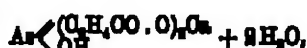
Man erhält Trianisylarsin mit Jodwasserstoffsäure, wobei nach der Gleichung:



Dianisyljodarsin als rotes Öl neben Anisol entsteht. Es wird hierauf mit Natriumlösung übersättigt, erwärmt, bis die rote Farbe verschwunden ist und schließlich mit Benzol extrahiert. Beim Abdampfen des letzteren hinterbleibt neben Anisol festes Dianisylarsinoxyd, das nur Reinigung am Alkohol oder Benzol unkristallisiert wird. Sm. 150° [M., Weiss, B. 20, 20].

Diphenylarsinhydroxyd-4,4'-dicarbonsäure, Dibenzarsinige Säure, $(\text{OOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{OH}$, wird als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten, wenn man Dibenzarsinijodid in Soda löst und mit Salzsäure fällt. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich leicht in Alkohol.

Das Calciumsalz,



entsteht durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser und Fällen des Filtrats mit Alkohol; weißer, pulveriger Niederschlag [Ls. Goss, A. 202, 22].

Phenyl-4-Methylphenylarsinoxyd, Phenyl-p-tolylarsinoxyd,



Darstellung aus dem Chlorarsin mittels alkoholischer Kalilauge. Syrupartige, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit nicht erstarrt [Michaelis, A. 221, 146].

4,4'-Dimethyl-diphenyl-arsinoxyd, Di-p-tolyl-arsinoxyd,



Man kocht das Chlorarsin längere Zeit mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge, filtriert vom Chlorkalium ab und leitet Kohlensäure ein. Nun wird vom ausgeschiedenen Kaliumcarbonat getrennt, der Alkohol verjagt und der Rückstand in Äther gelöst. Beim Verdampfen erhält man das Oxyd in feinen, farblosen, seidenglanzenden Nadeln, die bei 95° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Tritolylarsin geben [Ls. Goss, A. 202, 19].

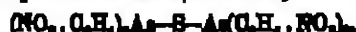
4. Sekundäre Arsinmonosulfide.

Den sekundären Arsinoxyden entsprechen in ihrer Zusammensetzung die sekundären Arsinmonosulfide, $\text{R}_2\text{As}\cdot\text{S}\cdot\text{AsR}_2$.

Diphenylarsinsulfid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot]_2\text{S}$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Diphenylarsinoxyd

als zunächst harziger, bald kristallinisch werdender Niederschlag erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol resultieren weiße, seidenglanzende Nadelchen vom Sm. 67°. Das Sulfid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Aether, Miesig; in Alkalien und einfachen Schwefelalkalien ist es nicht löslich. Durch konzentrierte Salzsäure geht es schon in⁷ der Kälte unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Diphenylchlorarsin über [Michaelis, A. 231, 145].

Dinitro-diphenylarsin-monosulfid,



entsteht beim Kochen von wenig in Benzol gelöstem Schwefel mit so viel überschüssigem Tetranitro-tetraphenyl-diarsin,



daß auch nach längerem Kochen noch etwas davon ungelöst bleibt. Man filtriert heiß und versetzt mit Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfid dann in kleinen, gelben, in Wasser gruppierten Nadelchen ab, die bei 136° schmelzen [M., A. 231, 145].

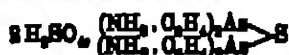
Diamino-diphenylarsin-monosulfid,



Behandelt man eine stark ammoniakalische Lösung von Dinitro-diphenylarsinsäure (s. d.), $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$, mit Schwefelwasserstoff, so wird ebenfalls die Nitrogruppe zur Amino-Gruppe reduziert, andererseits die der Arsenäure entsprechende Sulfarsinsäure (bzw. deren Ammonials) gebildet. Säuert man jetzt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich die Sulfarsinsäure nach der Gleichung:

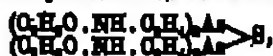


Es entsteht also Diamino-diphenylarsinsulfid, das sich als Base in der sauren Flüssigkeit löst und daraus nach dem Abfiltrieren vom Schwefel durch Ammoniak als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt wird. Nach dem Trocknen stellt es ein weißes, amorphes Pulver vom Sm. 110° dar. Mit Wasser bildet es in Wasser lösliche Salze. Verdunstet man die Lösung in verdünnter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator, so scheidet sich das Sulfat:



in schneeweißen, blättrigen Kristallen aus [M., A. 231, 145].

Diacetamino-diphenylarsinmonosulfid,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Amino-Verbindung durch Auflösen in Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser. Flecken, Sm. uncharf 175°, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol [M., A. 231, 148].

Phenyl-4-Methylphenylarsinsulfid,



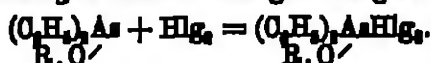
stellt wie das Oxyd selbst ein dickes, nicht erstarrendes Öl dar [M., A. 231, 159].

5. Sekundäre Arsintrihalogenide, -oxyhalogenide und deren Ester.

Die sekundären Ohlorarsine vermögen Halogen anzulagern und gehen dabei in die Trihalogenide $R_2As(OH)Hg_2$ über. Die diesen entsprechenden Oxyhalogenide $R_2As(OH)Hg_2$ sind als solche nur in der anhydrischen Form:



bekannt; wohl aber kann man esterartige Abkömmlinge der einfachen (monomolekularen) Oxyhalogenide erhalten, indem man an die Ester der „diarylarinigen Säuren“ Halogen anlagert:



Diphenylarsintrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$. Man läßt trockenes Chlor auf Diphenylchlorarsin einwirken. Es resultiert eine gelblich harte Masse, die nach öfterem Durchkneten und Verdrängung des überschüssigen Chlors ein hellgelbes, an der Luft stark rauchendes Pulver bildet. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Substanz in ziemlich großen, farblosen Tafeln vom Sm. 174° [La Coste, Michaelis, A. 201, 222]. Diphenylarsintrichlorid entsteht auch aus Tetraphenyldiarsin (s. d.) durch Einwirkung von Chlor [M., Schulte, B. 15, 1955]. Mit Wasser liefert das Trichlorid Diphenylarsinsäure und Salzsäure. Erhitzt man es vorsichtig im Kohlensäurestrom, so wird unter Rückbildung von Diphenylchlorarsin Chlor abgespalten; erhitzt man dagegen im Bombenrohr auf etwa 200° , so tritt Spaltung ein in Chlorbenzol und Monophenylchlorarsin:



Diphenylarsinchlorobromid, $(C_6H_5)_2AsClBr$, wird erhalten, indem man mit trockenem Bromdampf beladene Kohlensäure unter Anschluß der Luftfeuchtigkeit auf das Diphenylchlorarsin einwirken läßt. Ist Sättigung eingetreten, was man an der Farbe des Reaktionsproduktes erkennen kann, so verdrängt man den Ueberschuß von Brom durch Kohlensäure. Die Substanz stellt eine feinstrot gefärbte, an der Luft schwach rauchende Masse dar; sublimiert sich in Benzol oder Äther nur unter teilweiser Zersetzung zu lösen. Mit Wasser entsteht Diphenylarsinsäure neben Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Diphenylarsintribromid, $(C_6H_5)_2AsBr_3$, wurde durch Einwirkung ätherischer Bromlösung auf Diphenylarsin erhalten. Goldgelbe Platten, die bei 120° erweichen und bei 180° schmelzen. Die Substanz greift die Haut sehr stark an [Dehn, Wilcox, Am. 28, 47].

Diphenylarsinoxychlorid, $[C_6H_5AsOCl_2]O$. Man behandelt Diphenylarsinoxyd mit trockenem Chlor. Das Reaktionsprodukt ist ein weißes Pulver vom Sm. 117° . Es ist reichlich löslich in heißem Benzol, läßt sich aber aus der Lösung nicht in Kristallen erhalten. Wasser führt es in Diphenylarsinsäure und Salzsäure über [La Coste, M., A. 201, 226].

Phenylester des Diphenylarsin-oxychlorids, Phenoxyl-di-

phenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_3As(O.C_6H_5)Cl_2$, schmilzt sich in feinen, verflüchtigen Nadeln ab, wenn man eine Lösung des Diphenylarsinignäre-phenylarsins in Petroläther mit Chlor behandelt. Man wäscht mit Petroläther nach und trocknet im Vakuumexsikkator neben Phosphorpenoxyd. Der Körper schmilzt bei $181-182^\circ$ und zerfällt an der Luft sowie durch Berührung mit Wasser schnell in Diphenylarsinsäure, Phenol und Salzsäure [M., A. 281, 144].

Phenylester des Diphenylarsin-oxybromids, Phenoxyl-diphenylarsinbromid, $(C_6H_5)_3As(O.C_6H_5)Br$, entsteht analog der Chlorverbindung. Gelbrote Kristalle, die bei 100° schmelzen und leicht unter Anziehung von Feuchtigkeit in Diphenylarsinsäure und Phenol übergehen [M., A. 281, 145].

Phenyl-4-Methylphenylarsin-oxychlorid,



Darstellung durch Anlagern von Chlor an Phenyl-p-Tolyarsin-oxyd. Weiße, fächerförmig angeordnete Kristallnadelchen [M., A. 281, 157].

4,4'-Dimethyl-diphenyl-arsin-trichlorid,



wird als schwach gelbgefärbte, pulverige, leicht zusammenbackende Masse erhalten, wenn man Di-p-tolyarsin unter Durchkneten mit einem Glasstab mit trockenem Chlor behandelt. Die Substanz gibt bei tropfenweisem Zusatz von Wasser unter Entwicklung von Salzsäure zunächst ein dickes Öl, das vielleicht ein Oxychlorid darstellt. Bei weiterem Wassrazusatz erstarrt dasselbe zu einer weißen, kristallinischen Masse von Di-p-tolyarsinsäure [Le Goss, A. 298, 90].

6. Sekundäre Arsinsäuren.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Erwärmt man die sekundären Arsintrichloride, -oxychloride sowie deren Ester mit Wasser oder auch mit Alkalien, so gehen sie in die sekundären Arsinsäuren über:



Statt vom fertigen Trichlorid auszugehen, kann man die Bildung desselben aus dem Chlorarsin und seine Zersetzung durch Wasser in eine Operation verschmelzen, indem man das Chlorarsin bei Gegenwart von Wasser mit Chlor behandelt:



Die sekundären Arsinsäuren sind wohlcharakterisierte, gut kristallisierende Körper. Als Säuren sind sie einbasisch; ihre Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind leicht löslich in Wasser, meist auch in Alkohol; weniger löslich sind die Salze mit Schwermetallen. Auch mit 1 Mol Mineralsäure vermögen sich die sekundären Arsinsäuren zu vereinigen; sie zeigen also wie die Kakodylsäure, der sie ja in ihrem Bau entsprechen, ein amphoterer Verhalten.

Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO.OH$.

Diphenylarsintrichlorid wird mit Wasser erhitzt; beim Erkalten scheidet sich die Säure in feinen Nadeln aus [Michaelis, B. 9, 1569]. Bequemer übergießt man Diphenylchlorarsin (20 g) mit Wasser (100 g) und leitet bei 60—70° Chlor ein bis zur völligen Lösung des Chlorarsins; hierauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Er quillt dabei zu einer voluminösen, schneeweißen Kristallmasse von Diphenylarsinsäure auf [M., A. 891, 150]. Nach Dehn und Wilcox [Am. 25, 48] kann man sogar die Isolierung und Reindarstellung des Diphenylchlorarsins umgehen. Zu diesem Ende erhitzt man ein Gemisch aus Arsentrichlorid und der dimolekularen Menge Triphenylarsin im Rohr 80 Stunden auf 220°; das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und mit Chlor gesättigt. Nach dem Filtrieren kocht man mit überschüssiger Magnesiameischung; dabei werden Arsensäure und Monophenylarsinsäure gefällt, während Diphenylarsinsäure in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch Ansäuern abgeschieden wird. Die Ausbeute beträgt über 40% der Theorie.

Diphenylarsinsäure kristallisiert aus Wasser in weißen Nadeln, aus Alkohol, indem sie leicht löslich ist, in kurzen, sich meist durchkreuzenden Prismen. 100 Teile Wasser lösen bei 27°: 0,28 Teile, 100 Teile Alkohol bei 22°: 11,8 Teile, bei 55°: 57,7 Teile der Säure [Dehn, Mac Grath, C. 66, I, 1601]. Das spezifische Gewicht beträgt 1,545 [Schröder, B. 12, 564]. In Äther und Benzol ist die Diphenylarsinsäure auch beim Kochen kaum löslich; von Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 174° [Dehn, Mac Grath geben 164° an, loc. cit.]. Eine Anhydridbildung findet auch beim Erhitzen auf 190—200° nicht statt. Gegen chemische Agentien ist die Säure sehr beständig [La Coste, Michaelis, A. 201, 281]. Nach Versuchen von Schulz [B. 12, 21] wirkt Diphenylarsinsäure und ihre löslichen Salze schon in sehr geringer Menge giftig.

Salze der Diphenylarsinsäure.

Das Nitrat der Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO(O.NO_2)$, entsteht durch portionenweises Eintragen der Säure (3 g) in ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure (10 g) und konzentrierter Schwefelsäure (15 g). Man gießt auf die Säure die angeschiedene weiße Kristallmasse in Wasser und verdunstet über Kalk. Das Nitrat wird so in feinen weißen Nadelchen erhalten, die bei 125° schmelzen und beim Kochen mit Wasser in Diphenylarsinsäure und verdünnte Salpetersäure gespalten werden. Am stickstoffigen Salpetersäure löst sich jedoch das Nitrat unverändert wasserlöslicher [M., A. 891, 151].

Diphenylarsinsäures Natrium, $(C_6H_5)_2AsO.OH.Na$, weißes, höchst hygroskopisches Pulver, wird durch Neutralisieren von Diphenylarsinsäure mit Natriumlange und Eindampfen erhalten [La Coste, M., A. 201, 283].

Bariumsals, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Ba$. Man löst die Säure in Barytwasser, fällt das Barytüberschuß mit Kohlensäure und dampft das Filtrat ab. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst; beim Verdunsten hinterbleibt das Salz als weiße, etwas schmierige Masse [loc. cit., S. 228].

Kupfersals. a) Neutrales Salz, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Cu$, wird als hell-blauer Niederschlag erhalten durch Vermischen einer Lösung von diphenylarsinsäurem Natrium mit einer möglichst neutralen Lösung von Kupfernitrat. b) Basisches Salz, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Cu + Cu(OH)_2$ bzw. $(C_6H_5)_2AsO.O[Cu(OH)]$, entsteht durch Versetzen von diphenylarsinsäurem Natrium mit nicht völlig neutraler Kupfernitratlösung und nachfolgendes Neutralisieren mit Natronlauge [loc. cit., S. 224].

Bleisalz, $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Pb$, entsteht beim Vermischen von diphenylarsinsäurem Natrium mit Hiesensättelösung als weißer, voluminöser Niederschlag. Arbeitet man in der Stochkammer, so scheidet sich das Salz in kleinen, seidigglänzenden, wasserfreien Kristallnadeln aus [loc. cit.].

Silbersalz, $(C_6H_5)_2AsO.OAg$, weißer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak sowie in Salpetersäure, wird durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung von Diphenylarsinsäure mit Silbernitrat erhalten [M., B. 9, 1599].

Homologe sekundäre Arsinsäuren.

Phenyl-4-Methylphenyl-arsinsäure,



Die Darstellung aus dem Phenyl-p-tolyl-chlorarsin mittels Chlor und Wasser verläuft analog der Bereitung der Diphenylarsinsäure. Nur muß man, um ein kristallisiertes Produkt zu erhalten, ganz reines Chlorarsin verwenden. Selbst dann scheidet sich die Säure anfangs leicht ölig aus, die feinen Tröpfchen gehen jedoch in einigen Tagen in ein bösartiges Aggregat von verflüchteten weißen Nadelchen über, die sich leicht aus heißem Wasser umkristallisieren lassen; Sm. 153—160°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig leicht in heißem Wasser und Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser und Äther; die Verbindung löst sich auch leicht in konzentrierter Salpetersäure. Das Silbersalz fällt aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat als weißer Niederschlag aus und entspricht der Formel $(C_6H_5)(C_6H_4)AsO.OAg$ [M., A. 261, 187].

4,4-Dimethyl-diphenylarsinsäure,



Man versetzt Di-p-tolylarsinichlorid (s. d.) mit Wasser. Es entsteht zunächst ein dickes Öl (das Oxychlorid?), das jedoch bei weiterem Wassereinsatz zu einer weißen kristallinischen Masse, der Dimethylarsinsäure, erstarrt. Die Säure kristallisiert aus Alkohol, indem sie leicht löslich ist, in kleinen körnigen Kristallen, die bei 157° schmelzen; in Wasser und in verdünnter Salpetersäure sind sie auch in der Hitze nur sehr schwer löslich. — Das Natriumsalz kristallisiert aus einer heiß konzentrierten wässrigen Lösung beim Abkühlen in feinen Nadeln. Das Silbersalz, $(C_6H_5)_2AsO.OAg$, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat [La Gorce, A. 208, 20].

Dibenzylarsinsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2AsO.OH$.

Löst man Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzylchlorid und Arsenchlorid einwirken, so entstehen unter geeigneten Bedingungen

nebeneinander Tribenzylarsin, Tribenzylarsinchlorid und Dibenzylarsintrichlorid, das letztere nach der Gleichung:



Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich Dibenzylarsinsäure in folgender Weise isolieren. Man filtriert und zieht den Rückstand noch mehrfach mit wasserfreiem Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt und der Aether verjagt. Die hinterbleibende, gefärbte Masse übergießt man mit Alkohol; hierbei verwandelt sich das Dibenzylarsintrichlorid in Oxychlorid, wofür letzteres sich zum Teil, zusammen mit dem Tribenzylarsin, ausscheidet. Zur Trennung beider Körper kristallisiert man aus Alkohol unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak um; in der Kälte scheidet sich das Arsin fast vollständig aus, während Dibenzylarsinsäure, durch die Wirkung des Ammoniaks aus dem Oxychlorid gebildet, als Ammoniumsalz in Lösung bleibt und durch Abdampfen und Aufnahmen mit wässriger Salzsäure gewonnen wird. — Weitere Mengen der Säure werden aus dem alkoholischen Filtrat vom Tribenzylarsin und Dibenzylarsinoxychlorid erhalten, indem man den Alkohol abdestilliert und mit gewöhnlichem Aether aufnimmt. Es resultiert ein weißes Pulver, bestehend aus Tribenzylarsinoxychlorid und Dibenzylarsinoxychlorid. Man kocht es mit verdünnter Natronlauge, wobei Dibenzylarsinsäure als Natriumsalz in Lösung geht, während das gleichfalls gebildete Tribenzylarsinoxid in der erkalteten alkalischen Flüssigkeit kaum löslich ist; man filtriert und fällt schließlich aus dem Filtrat die Dibenzylarsinsäure durch Neutralisieren mit Salzsäure [Michaelis, Pictow, A. 233, 61 u. ff.]. — Man kann auch durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit überschüssigem Benzylchlorid Dibenzylarsintrichlorid gewinnen; dieses wird durch Zusatz von gewöhnlichem Aether zum Reaktionsprodukt in das Oxychlorid verwandelt, das sich ausscheidet und durch Behandeln mit Wasser in Dibenzylarsinsäure übergeführt wird [loc. cit. S. 89].

Die Dibenzylarsinsäure kristallisiert aus Alkohol in weißen, stark Lichtbrechenden, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 210° schmelzen; bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein, wahrscheinlich nach der Gleichung:



In heißem Alkohol ist die Säure leicht löslich, schwerer in kochendem Wasser, wenig in Aether, Benzol, Aceton. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird sie vollständig zersetzt, wobei Arsentrichlorid, Benzylchlorid und Toluol entstehen:



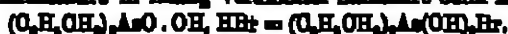
Gegen Oxydationsmittel, wie konzentrierte Salpetersäure, Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ist die Dibenzylarsinsäure recht beständig, aber doch bei weitem nicht so fest wie ihre Muttersubstanz, die Kakodylsäure; denn bei langer Einwirkung wird sie zu Arsensäure und Benzoesäure oxydiert [M., Paetow, A. 222, 83—85].

Verbindungen der Dibenzylarsinsäure mit Mineralsäuren.

Dibenzylarsinsäure vereinigt sich, ähnlich wie die Kakodylsäure, mit einem Molekül einer einbasigen Säure zu salartigen Verbindungen. Diese lassen sich möglicherweise von dem Ortho-Hydrat $(C_6H_5OCH_2)_2As(OH)_2$ ab, indem ein Hydroxyl durch ein Halogenatom oder einen anderen Säurerest ersetzt ist [loc. cit., S. 88—90]:



feine weiße Nadeln vom Sm. 128°, scheidet sich aus einer heiß bereiteten Lösung der Dibenzylarsinsäure in mäßig verdünnter Salzsäure beim Erkalten an; wenig beständig.



Darstellung analog der Verbindung mit Salzsäure; lange prismatische Kristalle, sehr zersetzlich und nicht ganz analytisch rein zu erhalten.



feine, lange, schiefelförmige Nadeln vom Sm. 128—129°, scheidet sich beim Erkalten einer heiß bereiteten Lösung von Dibenzylarsinsäure in Salpetersäure [D. 1,2—1,3] an und ist etwas beständiger als die Verbindungen mit den Halogenwasserstoffsäuren. Wasser bewirkt hydrolytische Spaltung in Salpetersäure und Dibenzylarsinsäure.

Salze der Dibenzylarsinsäure [loc. cit., S. 87—88].

Die Alkalisalze werden durch Neutralisieren der Säure mit Alkalien erhalten und sind äußerst zerflüchtig.



Man kocht die Säure in Barytwasser, führt den Ueberschuß des Baryumhydroxyds in Carbonat über und verdunstet. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, der beim Verdunsten das dibenzylarsinsäure Barium in großen, weißen, tafelförmigen Aggregaten hinterläßt. Das Salz entsteht auch durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung der Säure als kristallinische Ausscheidung.



Darstellung analog dem Bariumsalz; kristallisiert aus Alkohol in blättrigen, stark verwachsenen Kristallen.

Silbersalz, $(C_6H_5OCH_2)_2AsO.OAg$, amorpher weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, entsteht durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Dibenzylarsinsäure oder dibenzylarsinsäurem Alkali.

b) Sekundäre Arsinsäuren mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann man einmal von den fertigen, sekundären Arsinsäuren mit Kohlenwasserstoffresten ausgehen und sie den allgemeinen synthetischen Methoden unterwerfen; darart sind namentlich nitrierte und carboxylierte Verbindungen von den älteren Autoren erhalten worden. Oder man bedient sich der direkten Synthese, mit deren Hilfe man insbesondere die Diamino-diarylsarin-

säuren (s. d.) gewinnt. Diese lassen sich diazotieren und gestatten dadurch die Ausführung weiterer Synthesen. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich, wie bei den primären Arsinsäuren, nur ist das Gebiet viel weniger bearbeitet, weil die sekundären Arsinverbindungen im Gegensatz zu den primären bisher noch keine praktische Verwendung gefunden haben.

a) Sekundäre Arsinsäuren mit Nitro-gruppen.

Dinitro-diphenylarsinsäure, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$.

Eine Lösung von Diphenylarsinsäure (zweckmäßig nicht mehr als 5 g) in einem Gemisch von 8 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wird auf ein kühles Wasserbad gebracht und letzteres langsam zum Sieden erhitzt. Ist dieser Punkt erreicht, so ist auch die Nitrierung beendet. Man läßt erkalten und gießt in die sechsfache Menge Wasser ein, wobei sich der größte Teil der Dinitrosäure sofort als gelbes Pulver abscheidet. Um den Rest zu gewinnen, macht man die Mutterlauge mit Natronlauge schwach alkalisch, engt stark ein und fällt, nach dem Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen anorganischen Salzen, durch Salzsäure. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Reinigung wird aus Methylalkohol umkristallisiert; man erhält bei langsamer Abkühlung ein zusammenhängendes Aggregat kleiner dicker Prismen von gelblicher Farbe, die dem monoklinen System angehören. Die Substanz schmilzt bei 250° , bei höherer Temperatur verpufft sie ohne Feuerentwicklung [Michaelis, A. 281, 181; vgl. auch Franz. P. 440 193, Rep. Chem. 1912, 518].

Dinitrodiphenylarsinsäure ist nur sparsamweise löslich in Wasser sowie Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther; in heißem Methylalkohol löst sie sich leicht, in kaltem schwer. Von ihren Salzen sind die Alkali- und Erdalkalisalze leicht löslich. Das Bariumsalz, $[(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{O}]_2\text{Ba}$, kristallisiert in schwach gelben Schuppen. —

Das Silbersalz, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{OAg}$, wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als weißer Niederschlag gefällt. Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung: $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu}(\text{OH})$ [loc. cit. S. 188].

4,4'-Dinitro-diphenylarsinsäure, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$.

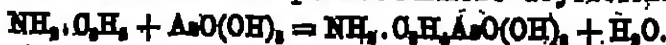
Entsteht durch Einwirkung von 4-Nitrophenylarsinsäure auf diazotiertes p-Toluidin bei Gegenwart von Alkali:



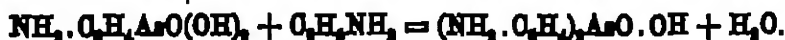
Diese Bildungsweise einer sekundären Arsinsäure entspricht der Darstellung primärer Arsinsäuren aus Diazoverbindungen und arseniger Säure [D.R.P. 260 264, O. 12, II, 826]. Die Substanz ist von gelblicher Farbe, wenig löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung ihrer Alkalisalze ist gelb gefärbt.

b) Sekundäre Arsinsäuren mit Amino-gruppen.

Eine glatte Reduktion nitrierter sekundärer Arsinsäuren zu den entsprechenden Aminosäuren ist bisher noch nicht bewerkstelligt worden. Dagegen ist man auf dem Wege der direkten Synthese zu diesen Körpern gelangt. Wie nämlich in dem Abschnitt über die primären Arsinverbindungen näher ausgeführt, entstehen beim Erhitzen primärer Amine mit Arsensäure auf $170-200^\circ$ primäre Amino-arylsarsinsäuren:

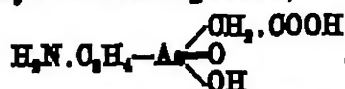


Die „Arsenierung“ bleibt jedoch nicht auf diesem Punkte stehen; ein Teil der entstandenen primären Arbinsäure reagiert mit einem neuen Molekül des Amins unter Bildung einer sekundären Verbindung:

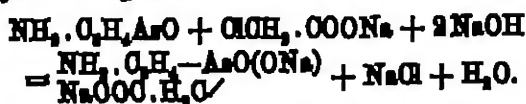


Dementsprechend sind die sekundären Amino-diarylarbinsäuren als Nebenprodukte bei der Darstellung der primären Verbindungen aus Arbinsäure und dem entsprechenden Amin erhalten worden. Ueber den Prozeß der Arsenierung ist a. a. O.¹⁾ schon das Nötige gesagt worden. Zur Trennung der sekundären Verbindung von der primären läßt man im allgemeinen die rohe Arbinsäure in der erforderlichen Menge Natronlauge und fällt mit Alkohol. Das Natriumsalz des sekundären Produktes bleibt dabei in der Mutterlauge. Man konzentriert diese stark und fällt nochmals mit Alkohol, wodurch der Rest der primären Verbindung abgeschieden wird. Die Mutterlauge enthält die sekundäre Arbinsäure. Zu ihrer Gewinnung verjagt man den Alkohol und neutralisiert mit Mineralsäure; das abgeschiedene Rohprodukt wird durch Umfällen, Umkristallisieren oder mit Hilfe eines kristallisierbaren Salzes gereinigt [Benda].

4-Aminophenyl-arsinessäure,



Diese Substanz wurde durch Einwirkung von Chlorsäure auf 4-Aminophenylarbinoxyd bei Gegenwart von Alkali erhalten:



Der Vorgang entspricht der Bildung der Methylarbinsäure aus Natriumarsenit und Jodmethyl und der Kakodylsäure aus Methylarbinoxyd und Jodmethyl und stellt sich als eine Erweiterung der Meyerschen Reaktion (s. d.) dar. Das Produkt wird zunächst als Calciumsalz isoliert und dieses dann durch Kochen mit Wasser und der berechneten Menge Oxalsäure zerlegt. Die freie Säure kristallisiert aus verdünntem Alkohol bei langsamer Ansammlung in kleinen Tafelchen, die scharf bei 162° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkalien, wässrigen Mineralsäuren, Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol, Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther, Benzol. Die Substanz zeigt die Reaktionen der primären Aminogruppe. Durch Bromwasser in schwach saurer Lösung wird sie in Tribromanilin und eine primäre Arbinsäure,

¹⁾ S. 74, 75.
Berthelm, *Handbuch der organischen Arsenverbindungen*.

wahrscheinlich $\text{OOH} \cdot \text{OH} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ gespalten [Ehrlich, Berthelm, B. 49, 925].

4,4'-Diamino-diphenylarsinsäure, $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO}(\text{OH})$.

Entsteht neben 4-Aminophenylarsinsäure bei der Arsenierung des Anilins; die Isolierung ist die in der Einleitung angegebene. Die Substanz kristallisiert aus 50%iger Essigsäure in verflachten Nadeln vom Sm. 232° ; sie ist löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren, kohligen und kohlensauren Alkalien, heißem Methyl- und Äthylalkohol, warmem Eisessig, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform. Die mit Alkali neutralisierte wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag, der in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist. Bariumchlorid fällt nicht, auch mit Magnesiummischung entsteht in der Hitze kein Niederschlag (Unterschied von der 4-Aminophenylarsinsäure). In salzsaurer Lösung wird die Diamino-diphenylarsinsäure durch Natriumnitrit glatt diazotiert, und zwar an beiden Aminogruppen; die so erhaltene Tetrazoverbindung läßt sich zu Azofarbstoffen kuppeln, zum Phenol verkochen usw. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert Diamino-diphenylarsinsäure ausschließlich *para*-Jodanilin, woraus folgt, daß beide Aminogruppen in *para*-Stellung zum Arsensäurerest stehen [Benda, B. 41, 2367].

Auch Pyman und Reynolds [Soc. 93, 1184] haben die Säure aus dem rohen Arsenierungsprodukt des Anilins isoliert, aber in anderer Weise als Benda. Sie digerierten die „rohe Arsinsäure“ mit soviel Natronlauge, daß eine schwach alkalische Lösung entstand und filtrierten vom Rückstand ab. Dieser enthielt die sekundäre Arsinsäure, die über das Bariumsalz gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt wird zu $248\text{--}249^\circ$ (unter Zersetzung) angegeben.

Das Bariumsalz kristallisiert aus Wasser in Prismen und entspricht der Formel $[(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{O}]_2\text{Ba} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das Natriumsalz, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{ONa}$, bildet monokline Tafeln mit 5–6 Molekülen Wasser und schmilzt bei 83° in seinem Kristallwasser; biologische Wirkung des Natriumsalzes: U. 10, 1, 1162.

4,4'-Diacetamino-diphenylarsinsäure $(\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO}(\text{OH})$.

Man behandelt die wässrige Lösung des diamino-diphenylarsinsäuren Natriums mit Essigsäureanhydrid; es entsteht zunächst ein Niederschlag, der alsbald unter Temperatursteigerung wieder in Lösung geht. Sobald keine diazotierbare Substanz mehr nachzuweisen ist, fällt man das Reaktionsprodukt durch Salzsäure und kristallisiert es aus 50%iger Essigsäure um. Man erhält ein weißes Kristallpulver vom Sm. $260\text{--}262^\circ$, oder bei langsamer Kristallisation aus verdünnter Lösung dörbe, bernsteinfarbige Prismen vom Sm. 268° [Benda, B. 41, 2370]. Pyman und Reynolds [Soc. 93, 1185] haben die Substanz durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf feste Diamino-diphenylarsinsäure dargestellt; beim Umkristallisieren aus Wasser erhielten sie rosettenförmig gruppierte Nadeln, die 2 Moleküle Kristallwasser enthalten und bei 275° schmelzen.

Diacetamino-diphenylarsinsäure ist ebenfalls löslich in heißem, sehr schwer lös-

Reiz in kaltem Wasser; leicht löslich in Soda, Ammoniak, verdünnter Lauge, warmem Alkohol, Essenzig, kaum löslich in Äther und Äther. Das Natriumsalz kristallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, die 9 Moleküle Kristallwasser enthalten und in Alkohol leicht löslich sind; es schmilzt bei ca. 80° in seinem Kristallwasser. Ueber die biologische Wirkung vgl. C. 10, I, 1162.

4,4'-Diamino-3,8'-dimethylphenyl-arsinsäure,



Entsteht analog der 4,4'-Diaminodiphenylarsinsäure bei der Amination des o-Toluidins und wird in entsprechender Weise isoliert. Die Säure kristallisiert aus 85%iger Essigsäure in kurzen, schief abgestutzten Prismen vom Sch. 248° [Benda, B. 41, 2371]. Pyman und Reynolds [Soc. 88, 1181] haben ihr Produkt aus kochendem Wasser mikrokristallisiert und mikroskopische Nadeln erhalten, die bei 247–248° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in überreichlichen Mineralsäuren und Alkalien, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, in Methylalkohol, Alkohol, Essenzig, in der Wärme leicht löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht p-Jed-o-toluidin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, woraus die Konstitution folgt. Das Natriumsalz der Säure $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{ONa} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bildet Nadeln, die bei 74–78° in ihrem Kristallwasser schmelzen; sie verlieren bei 100° 5 Mole Wasser, das Rest bei 180°. Biologische Wirkung: C. 10, I, 1162.

4,4'-Diacetamino-3,8'-dimethylphenylarsinsäure,



Man behandelt Diamino-dimethylphenylarsinsäure entweder direkt [Pyman, Reynolds, Soc. 88, 1183] oder bei Gegenwart von Wasser und einem Molekül Natriumazetat mit Essigsäureanhydrid [Benda, B. 41, 2371]. Das Produkt kristallisiert aus 85%iger Essigsäure in abgestutzten, diamantglänzenden Prismen, die bei 237° erwischen, aber erst bei 243° sich unter Aufblähen auflösen [Benda]. Pyman und Reynolds kristallisierten aus Wasser um; ihr Präparat enthält $\frac{1}{2}$ Mole Wasser und schmilzt bei 242–244°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des niederen Homologen. Das Natriumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2\text{AsO} \cdot \text{ONa} + 5\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in Nadeln, die bei 100–107° in ihrem Kristallwasser schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Vgl. auch C. 10, I, 1162.

Eine Tetrabrom-diaminodiphenylarsinsäure,



und eine Hexabrom-diaminodiphenylarsinsäure, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$, beide mit noch unbekannter Stellung der Substituenten, hat Michaelis erhalten [A. 221, 153]. Behandelt man nämlich die Dinitro-diphenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so werden die Nitrogruppen reduziert, während gleichzeitig Schwefelung am Arsen eintritt. Das Produkt löst sich in Wasser und mit Bromwasser oxydieren; je nachdem die Temperatur dabei niedriger oder höher ist, entsteht die Tetrabromverbindung (Schmelzpunkt unbestimmt 157°) oder die beständige Hexabromverbindung. Letztere bildet, durch Umfällen gereinigt, ein weißes Pulver vom Sch. 237°.

7) Sekundäre Arsinsäuren mit *Hydroxyl*-gruppen.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Amino-diarylarbinsäuren in mineralaurer Lösung glatt diazotieren; beim Verkoehen dieser Diazo-

lösungen wird in normaler Reaktion die Diasogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt unter Bildung von Oxy-diarylarsinsäuren.

4,4'-Dioxy-diphenylarsinsäure, $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$.

Man diazotiert 4,4'-Diamino-diphenylarsinsäure und verkocht durch Einleiten von Wasserdampf. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes sättigt man mit festem Kochsalz und stumpft den Mineralsäureüberschuß durch Natriumacetat ab. Die ausgeschiedene Dioxyssäure wird aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Sie bildet dann dünne Platten mit rüßiger Oberfläche vom Sm. 239°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien, heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin [Benda, B. 41, 2371].

4,4'-Dioxy-3,3'-dimethylphenyl-arsinsäure,



Darstellung analog der vorherbeschriebenen Verbindung durch Diazotieren von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylphenylarsinsäure und nachfolgendem Verkochen. Beim Erkalten der flüchtigen Lösung scheidet sich das Produkt infolge seiner geringeren Löslichkeit etwas weiteres ab, so daß sich Zusatz von Kochsalz und Natriumacetat erübrigt. Nach dem Umkristallisieren aus 75%iger Essigsäure schmilzt die Säure bei 247°; sie ist leicht löslich in Alkalien und warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin [Benda, B. 41, 2372].

5) Sekundäre Arsinsäuren mit *Carbonyl*-gruppen.

4,4'-Dicarboxy-diphenylarsinsäure, *para*-Dibenzarsinsäure, $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$.

4,4'-Dimethylphenylarsinsäure wird in nicht zu konzentrierter, wäßrig alkalischer Lösung bei ca. 50—60° mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, filtriert man und fällt das Reaktionsprodukt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure. Die so erhaltene Dibenzarsinsäure ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol; in konzentrierter heißer Salzsäure löst sie sich in geringer Menge und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten zuweilen in etwas größeren Kristallen ab, während sie aus der heißen verdünnten Lösung ihrer Salze durch Füllen mit Salzsäure in Form eines kristallinischen, aus feinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlags erhalten wird. Die Substanz schmilzt nicht; beim Erhitzen auf hohe Temperatur (auf dem Platinblech) erweicht sie erst im Momente der Zersetzung, um dann unter Entwicklung von stark nach Arsen riechenden Dämpfen zu verglimmen.

Die Salze der Dibenzarsinsäure kristallisieren schlecht und sind noch nicht in einheitlicher Form erhalten worden. Beim Versuche, sie darzustellen, resul-

hier meist ein in seiner Zusammensetzung variierendes Gemisch aus neutralem (Formel I) und saurem Salz (Formel II):



Beschrieben sind ein Calcium- und Bariumsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calcium-(Barium-)carbonat, Filtrieren und Füllen mit Alkohol, sowie ein Silbersalz [La Coste, A. 293, 21].

para-Dibenzarsinsäure-methylester, $\text{HO.OAs}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.OCH}_3)_2$. Man erwärmt dibenzarsinsaures Silber mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf Wassertemperatur. Hierauf wird der Uberschuß des Halogenalkyls abdestilliert und der feste, durch etwas freies Jod bräunlich gefärbte Rückstand mit Alkohol umgelenkt. Der Ester schmilzt sich in undeutlich kristallinischen, gewöhnlich schwach gelb gefärbten Krusten ab, die erst oberhalb 280° schmelzen [La Coste, A. 293, 23].

c) Sekundäre Arsinsäuren mit komplizierterem Ringsystem.

Dioampferarsinsäure, $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O})_2\text{AsO.OH}$. Man läßt Arsen-trichlorid auf Natriumcampfer bei Gegenwart von Toluol zunächst unter Kühlung einwirken. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, erwärmt man eine Stunde auf dem Dampfbade, gießt dann in Wasser und zieht das Produkt mit heißer Natronlauge aus. Aus dem erkalteten alkalischen Extrakt fällt Salzsäure die Dioampferarsinsäure aus, die durch Kristallisation aus Benzol und Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann durchsichtige, farblose Prismen, Sm. 265° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Benzol, leichter noch in Chloroform sowie Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +186,6^\circ$. Die Substanz ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser und Alkohol äußerst löslich sind. Durch doppelte Umsetzung können daraus andere Salze erhalten werden, z. B. mit Silbernitrat das Silbersalz $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O})_2\text{AsO.OAg}$, weißer, allmählich, namentlich beim Erwärmen, kristallinisch werdender Niederschlag; oder mit Cadminchlorid das Cadmiumsalz,



kristallinische, in Wasser schwer lösliche Fällung.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird die Dioampferarsinsäure nicht verändert; schmilzt man sie aber mit Alkali, so zerfällt sie in Campfer und Arsensäure. — Bei der Einwirkung von Phosphorpenitachlorid auf dioampferarsinsaures Kalium entsteht ein Oxychlorid $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O})_2\text{AsO.Cl}$; farblose Kristalle aus Chloroform vom Sm. 158° . $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ$ in Chloroform. Diese Substanz ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt sich schnell an der Luft [Morgan, Micklethwait, Soc. 93, 2146].

7. Sekundäre Arsindisulfide, -trisulfide und Thioarsinsäuren.

Tetraphenylarsin-disulfid, $[(C_6H_5)_4As]_2S_2$.

Man leitet in eine stark ammoniakalische Lösung von Diphenylarsinsäure etwa zwei Stunden lang Schwefelwasserstoff ein und übersättigt die Lösung mit Salzsäure. Das Disulfid scheidet sich dann mit Schwefel gemischt als harzige Masse aus, die jedoch bald kristallinisch wird; durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in weißen Blättchen. Die Entstehung des Körpers aus der Diphenylarsinsäure dürfte so zu erklären sein, daß sich zunächst Diphenyldithioarsinsäure (als Ammoniumsalz) bildet, die dann, beim Ansäuern, nach der Gleichung:



verfällt. — Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte, klare Lösung von Diphenylarsinsäure in Eisessig resultiert Tetraphenylarsin-disulfid. Es sintert bei 60° zu einer dickflüssigen, trüben Masse zusammen, die erst bei 110° dünnflüssig und wasserhell wird. In gelbem Schwefelammonium ist das Disulfid leicht löslich, wahrscheinlich unter Bildung eines Sulfarseniaks [Michaelis, A. 221, 154].

Tetraäthio-tetraphenyl-arsintrisulfid, $[(NO_2.C_6H_5)_4As]_2S_4$.

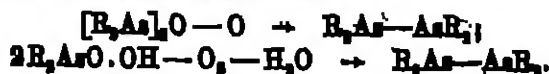
Tetraäthio-tetraphenylarsintrisulfid wird in Benzol suspendiert und mit überschüssigem Schwefel gekocht, wobei drei Atome Schwefel addiert werden. Man verdunstet das Lösungsmittel und reinigt das zurückbleibende, gelbe Sulfid durch Umkristallisieren. Es schmilzt bei 69° [M., A. 221, 155].

Dibenzylthioarsinsäure, $(C_6H_5.CH_2)_4AsO(SH)$.

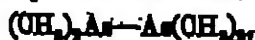
Man leitet in eine alkalische Lösung der Dibenzylarsinsäure längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und neutralisiert dann mit verdünnter Salzsäure. Die Substanz scheidet sich als weißes, flockiges Pulver aus, das in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich ist und aus Alkohol in weißen, perlmutterscheinenden Blättchen vom Sm. $197-198^\circ$ kristallisiert [M., Pasteur, A. 222, 90].

8. Sekundäre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraaryl-diarsine.

Behandelt man die sekundären Arsinoxyde oder auch die entsprechenden Arsinuren mit einem energisch wirkenden Reduktionsmittel, so treten unter Eliminierung des gesamten Sauerstoffs 2 Moleküle mit ihren Arsenatomen zusammen:



Die so gebildeten Tetraaryldiarsine sind dem Kakodyl,



analog konstituiert.

Tetraphenyl-diarsin, Phenylkakodyl,



Man erhält diese Verbindung, wenn man Diphenylarsinoxyd in Alkohol löst, phosphorige Säure im Ueberschuß hinzufügt und am Rückflußkühler kocht. Nach einiger Zeit scheidet sich das Phenylkakodyl als farbloses Öl aus, das allmählich kristallinisch erstarrt. Man wäscht es mit Aether und trocknet im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade [Michaelis, Schulte, B. 15, 1954]. Etwas schwieriger verläuft die Darstellung aus der Diphenylarsinsäure; man muß hier mit einem großen Ueberschuß von phosphoriger Säure zehn Stunden im Bombenrohr auf Wasserbadtemperatur erhitzen [M., A. 331, 149]. — Phenylkakodyl bildet eine weiße, kristallinische Masse oder lange, weiße Nadeln. Es entzündet sich leicht an der Luft, ist in Alkohol etwas, in Aether weniger leicht löslich und schmilzt bei 185°; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich, indem elementares Arsen und Triphenylarsin entstehen:



Mit Chlor bildet Phenylkakodyl Diphenylarsintrichlorid; an der Luft oxydiert es sich schnell, entweder zum Anhydrid der Diphenylarsinsäure,



oder bei beschränktem Luftzutritt (z. B. in stark kohlenstoffhaltiger Luft) zum Diphenylarsinoxyd.

Tetra-nitro-tetraphenyl-diarsin, $(NO_2.C_6H_4)_2As-As(C_6H_4.NO_2)_2$.

In einer Lösung der Dinitro-diphenylarsinsäure in Eisessig fügt man einen nicht zu großen Ueberschuß von phosphoriger Säure, ebenfalls in Eisessig gelöst, und kocht, bis sich das Diarsin in flimmernden Blättchen ausscheidet. Abzusen filtriert man und schüttet das Filtrat weiter, bis eine neue Abscheidung erfolgt, die wie die erste behandelt wird u. s. w. Durch diese Arbeitsweise verhindert man eine weitere reduzierende Einwirkung der phosphorigen Säure auf die Nitrogruppen des gebildeten Diarsins. Die verschiedenen Ansätze desselben wurden mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Unkristallisieren läßt sich die Substanz nicht, da sie in Lösungsmitteln nicht löslich ist. Sie schmilzt bei 300° zu einer hellgelben Flüssigkeit und verpufft bei höherer Temperatur; mit Chlor, Brom sowie mit Schwefel reagiert sie leicht, wobei Dinitro-diphenylarsinhalogenide bzw. -thioester entstehen [M., A. 331, 149].

Tetra-amino-tetraphenyl-diarsin, $(NH_2.C_6H_4)_2As-As(C_6H_4.NH_2)_2$.

Diese Substanz entsteht durch energiereiche Einwirkung von phosphoriger Säure auf Dinitro-diphenylarsinsäure. Man kocht in Eisessiglösung so lange, bis der zuerst gebildete, flimmernde Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, und gießt nach dem Erkalten in Wasser. Dabei scheidet sich die Acetylverbindung des Tetra-amino-tetraphenyldiarsins in voluminösen, gelblichen Flocken aus, während der größere Teil der Base, nicht acetyliert, als Salz in Lösung bleibt und aus dieser durch Natriumazetat gefällt wird. Man erhält weiße Flocken, die sich aber nach grau färben und wegen ihrer Keimfähigkeit nicht unkristallisiert werden können [M., A. 331, 150]. Tetra-amino-tetraphenyldiarsin soll auch durch Reduktion der Dinitrodiphenylarsin-

saure mit Etha und verdünnter Salzsäure bei 60° erhalten werden [Franz. P. 440 198, Rep. Oben, 1918, 518].

Tetraacetamino-tetraphenyl-diarsin,



Entsteht als Nebenprodukt bei der vorbeschriebenen Darstellung des Tetramino-tetraphenyl-diarsins und ist etwas beständiger als dieses. — Die Acetylverbindung scheidet sich aus ihrer Lösung in Essenzig oder Alkohol auf Zusatz von Wasser als weißes Pulver ab, das bei 162° scharf schmilzt [M., A. 281, 150].

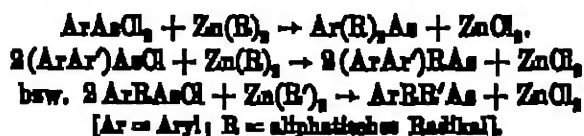
III. Die tertiären Arsinverbindungen.

1. Tertiäre Arsine,

a) Tertiäre Arsine mit Kohlenwasserstoffresten, und zwar

a) Mit *fetten und aromatischen* Radikalen.

Man erhält diese Verbindungen, indem man Zinkalkyl auf primäre oder sekundäre Chlorarsine einwirken läßt:



Die Reaktion vollzieht sich in Benzol oder Äther. Zur Isolierung des Produkts destilliert man das Verdünnungsmittel ab und behandelt den Rückstand mit Alkalilauge; das abgeschiedene Arsin wird abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert. Statt der Zinkalkyle sind in neuerer Zeit auch Magnesiumhalogenalkyle in Anwendung gebracht worden.

Die bisher bekannten fettaromatischen tertiären Arsine sind sämtlich farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von mehr oder minder starkem Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, mit Alkohol, Äther, Benzol dagegen mischbar. Sie besitzen kaum basische Eigenschaften. In ihrem Verhalten stimmen sie mit den rein aliphatischen sowie den rein aromatischen tertiären Arsinen darin überein, daß sie 1. sich leicht mit Halogenen zu Dihalogeniden vereinigen:



2. durch Anlagerung von Halogenalkyl Arsoniumverbindungen liefern:



Fettaromatische, tertiäre Arsine.

Tabelle 14.

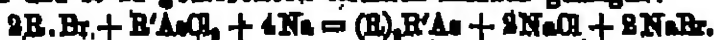
Name und Formel	Sk.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyl-dimethylarsin (C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂ As	200°	Aus Phenyldichlorarsin, C ₆ H ₅ AsCl ₂ und Zinkmethyl oder Methylmagnesiumjodid	Michaelis, Link, A. 297, 205 Winmill, Soc. 101, 729
Phenyl-diäthylarsin C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂ As	240°	Aus Phenyldichlorarsin und Ethyläthyl in Benzol oder Äther; aus Arsenobenzol und Quackfüßer-diäthyl	LaCoste, Michaelis, A. 291, 212 Michaelis, Schulte, R. 15, 1938
Phenyl-methyl-allylarsin (C ₆ H ₅)(CH ₃)(C ₃ H ₅)As	192° unter geringer Zerr.	Aus Phenylmethylbromarsin und Allyljodid in Äther bei Einwirkung von Magnesiumstaub	Winmill, Soc. 101, 724
Phenyl-äthyl-n-propylarsin (C ₆ H ₅)(C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇)As	245°	Aus Phenyläthylbromarsin und Ethylpropyl in Äther	Wanda, S. 721
Diphenyl-methylarsin (C ₆ H ₅) ₂ (CH ₃)As	205°	Aus Diphenyldichlorarsin und Zinkmethyl in Benzol	Michaelis, Link, A. 297, 199
Diphenyl-äthylarsin (C ₆ H ₅) ₂ (C ₂ H ₅)As	220° in CO ₂	Aus Diphenyldichlorarsin und Ethyläthyl in Benzol	LaCoste, Michaelis, A. 291, 225 M., Link, A. 297, 193
p-Tolyl-dimethylarsin (C ₆ H ₄)(CH ₃) ₂ As	220°	Aus p-Tolyldichlorarsin und Zinkmethyl in Äther	Michaelis, A. 299, 204
p-Tolyl-diäthylarsin (C ₆ H ₄)(C ₂ H ₅) ₂ As	250°	Aus p-Tolyldichlorarsin und Ethyläthyl	Wanda, S. 205
p-Tolyl-phenyl-äthylarsin (C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)(C ₂ H ₅)As	210–220° bei 50 mm	Aus Phenyl-p-Tolyldichlorarsin und Ethyläthyl	Michaelis, A. 291, 188

b) Tertiäre Arsine mit *nur aromatischen* Radikalen.

Für die tertiären, rein aromatischen Arsine hat Michaelis eine allgemeine direkte Synthese aufgefunden, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Fittigschen Synthese hat. Man läßt nämlich Natrium auf ein Gemisch von Arsentrichlorid und Halogenaryl [gewöhnlich die Bromverbindung] einwirken, wobei als Verdünnungsmittel meist Äther benutzt wird. Der Vorgang läßt sich durch die Gleichung wiedergeben:



Statt Arsentrichlorid kann man auch primäre Aryldichlorarsine verwenden und so zu gemischten tertiären Arsinen gelangen:



Je nach den Komponenten verläuft die Reaktion verschieden lebhaft; bisweilen muß man sie, wenigstens im Anfang, durch Kühlen mäßigen, in anderen Fällen durch Erhitzen unter Rückfluß, zum mindesten in den späteren Stadien, unterstützen. Stets ist zur Beendigung der Reaktion längere Zeit erforderlich. Man filtriert dann vom Ungelösten ab und verjagt aus dem Filtrat das Lösungsmittel. Der zunächst ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und Stehen, eventuell Reiben mit einem Glasstab, in vielen Fällen kristallinisch und liefert dann durch einfaches Umkristallisieren das reine, tertiäre Arsin; unter Umständen sind jedoch besondere Isolierungsmethoden nötig.

Sämtliche rein aromatischen tertiären Arsine sind feste, kristallisierte Körper, unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln mehr oder minder löslich. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften und lösen sich daher auch nicht in konzentrierten, wässrigen Säuren. Mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung vereinigen sich jedoch die tertiären Arsine zu hellgelben bis gelben, häufig kristallinischen Verbindungen der allgemeinen Formel



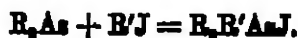
Diese sind in Alkohol meist schwer löslich und fallen daher beim Vereinigen der Komponenten direkt aus. Mit Quecksilberchlorid bilden die tertiären Arsine Doppelverbindungen $R_3As \cdot HgCl_2$, die weiß und kristallinisch sind; man stellt sie meist in alkoholischer Lösung dar und kann sie bisweilen zur Abscheidung und Isolierung eines Arsins benutzen. [Vgl. Michaelis, A. 321, 246.] Von den sonstigen Reaktionen der tertiären Arsine sind die folgenden als besonders wichtig hervorzuheben. Halogene werden leicht addiert, wobei Triarylsarsindihalogenide entstehen:



Manche tertiäre Arsine vereinigen sich auch direkt mit Schwefel unter Bildung eines Triarylsarsinsulfids:



Durch Einwirkung von Halogenalkyl können Arsoniumverbindungen gebildet werden:



Endlich lassen sich die tertiären Arsine durch Erhitzen mit Arsen-trichlorid in primäre Chlorarsine (s. d.) überführen:

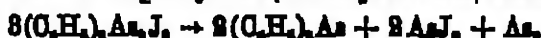


Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$. Zur Darstellung dieses Körpers läßt man Natrium auf ein mit Äther verdünntes Gemisch von Arsen-trichlorid und Chlor- oder Brombenzol einwirken. [Michaelis, Reese, B. 15,

2876; Philips, B. 19, 1031; M., Loesner, B. 27, 284]. Handelt es sich um die Gewinnung der kristallisierten Verbindung, so ist Brombenzol vorzuziehen [M., A. 231, 160]. Weitere Bildungsweisen von Triphenylarsin sind die folgenden. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenylchlorarsins, wobei es in den hochsiedenden Rückständen hinterbleibt und beim Stehen auskristallisiert. Beim Erhitzen von Phenylarsinoxyd bildet sich Triphenylarsin:

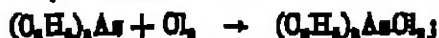


[La Coste, Michaelis, A. 201, 237—240]. Jodarsenobenzol zerfällt beim Erhitzen in Triphenylarsin, Arsenjodid und elementares Arsen:

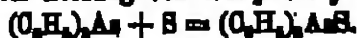


[M., Schulte, B. 13, 1954]. Phenylmagnesiumbromid liefert in Äther sowohl mit Arsentrichlorid [Pfeiffer, B. 27, 4621] als auch mit Arsen-trioxyd [Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2768] Triphenylarsin.

Das Triphenylarsin bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende Tafeln oder Blättchen; die Kristalle gehören dem triklinen System an und sind isomorph mit Triphenylstibin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$. Das spez. Gew. beträgt 1,806. Der Schmelzpunkt wird von Michaelis in den älteren Arbeiten zu 58—59°, in der zusammenfassenden späteren Publikation [A. 231, 161] zu 60° angegeben [Pfeiffer: 57°; Sachs, Kantorowicz: 60,5°]. Oberhalb 360°, im Kohlenstoffstrom, ist Triphenylarsin unersetzt flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser sowie in Salzsäure, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich; Äther und Benzol nehmen es in großer Menge auf. Versetzt man eine Lösung der Substanz in verdünntem Alkohol mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sich die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}, \text{HgCl}_2$, je nach den Konzentrationsverhältnissen in perlmuttartig glänzenden Blättchen oder als pulverig kristallinischer weißer Niederschlag ab. Mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure in heißer alkoholischer Lösung vereinigt sich Triphenylarsin zu dem Doppelsalz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, hellgelbe Blättchen aus Chloroform, Sm. 235°, schwer löslich in heißem Alkohol. — Chlor und Brom werden leicht addiert, wobei Triphenylarsindichlorid (-dibromid) entsteht:



mit Jod erhält man ein Perjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsJ}_4$. Mit Schwefel reagiert Triphenylarsin beim Kochen in Schwefelkohlenstofflösung oder beim Zusammenschmelzen unter Bildung von Triphenylarsinsulfid:



Läßt man Jodmethyl in der Wärme auf Triphenylarsin einwirken, so findet Vereinigung statt und es entsteht Triphenyl(methylarsonium)jodid:



Analog erhält man mit Chlorsäure das saure Triphenylarsinbetain:



[vgl. hierzu besonders: A. 201, 240 ff.; A. 221, 161 ff.].

Erhitzt man Triphenylarsin mit Phosphor im Rohr auf 300°, so wird das Arsen verdrängt und es entsteht glatt Triphenylphosphin und elementares Arsen. Andererseits liefert Triphenyläthylarsin beim Erhitzen mit überschüssigem Arsen auf 350° Triphenylarsin neben Antimon [Krafft, Neumann, B. 24, 569].

Homologe, aromatische, tertiäre Arzine.

Tabelle 18.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Diphenyl-p-tolyl-arsin (C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄)As Verb. mit HgCl ₂ " " H ₂ POCl ₂	50° 147° 282°	Aus p-Tolyldichlorarsin, Brombenzol und Natrium in Äther	Michaelis, A. 221, 187
Phenyl-di-p-tolyl-arsin (C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄)As Verb. mit HgCl ₂ " " H ₂ POCl ₂	101° 256° 210°	Aus Phenyldichlorarsin, p-Bromtoluol und Natrium in Äther	Ebenda, B. 192
Tri-p-tolyl-arsin (C ₆ H ₄) ₃ As Verb. mit HgCl ₂	145° (145°) 245°	1. Durch Erhitzen von p-Tolylarsinoryd, 2. aus Arsentrichlorid, p-Bromtoluol und Natrium in Äther, 3. aus p-Tolylmagnesiumbromid und As ₂ O ₃	La Coste, Michaelis, A. 221, 222 La Coste, A. 222, 22 Michaelis, A. 221, 200 Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2769
Tri-m-tolyl-arsin (C ₆ H ₄) ₃ As Verb. mit HgCl ₂	96° 174°	Aus Arsentrichlorid, m-Bromtoluol u. Natrium in Äther	Michaelis, A. 221, 216
Tribenzyl-arsin (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₃ As Verb. mit HgCl ₂	104° 185°	Aus Arsentrichlorid (1 Mol), Benzylchlorid (3 Mol) und Natrium (3 Mol) in Äther unter Zusatz von Essigsäure ⁷⁾	M. Pastow, A. 222, 62; G. Mannheim, A. 241, 206
Phenyl-di-(2,4-dimethylphenyl)-arsin C ₆ H ₅ As(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂) ₂ Verb. mit HgCl ₂ " " H ₂ POCl ₂	90° 224° ca. 200° u. Zsm.	Aus Brom-o-xytol, Phenyldichlorarsin und Natrium in Äther	Michaelis, A. 221, 223

⁷⁾ Diese Synthese verläuft weniger glatt, weil außerdem auch die Verbindungen (C₆H₅.CH₂)₂AsCl und (C₆H₅.CH₂)₃AsCl entstehen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist in dem Abschnitt über Dibenzylarsinsäure eingehend beschrieben worden.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-(2,4-dimethylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}_2)_2]_3\text{As}$ Verb. mit HgCl_2	160° 237°	Aus Arsenichlorid, Brom- m-xylol und Natrium in Äther	Michaelis, A. 221, 220
Tri-(2,5-dimethylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}_2)_2]_3\text{As}$ Verb. mit HgCl_2	157° 236°	Aus Arsenichlorid, Brom- p-xylol und Natrium in Äther	Ebenda, S. 222
Phenyltri-(2,4,6-tri- methylphenyl)-amin $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}_2)_3]_3$ Verb. mit HgCl_2 " " H_2PtCl_6 " " HAsCl_4	160,5° 233° 257° 177°	Aus Phenyldichlorarsin, Monobrompseudoanisol und Natrium in Äther	Ebenda, S. 222
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}_2)_3]_3\text{As}$	222°	Aus Arsenichlorid, Brom- pseudoanisol und Natrium in Äther	Ebenda, S. 227
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}_2)_3]_3\text{As}$	170°	Aus Arsenichlorid, Mono- bromm-xylol und Natrium in Äther	Ebenda, S. 228
Tri-(4-Methylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]_3\text{As}$ Verb. mit HgCl_2	78° 128°	Aus Arsenichlorid, p-Bromäthylbenzol und Natrium in Äther	Ebenda, S. 230
Tri-(4-Isopropylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{As}$ Verb. mit HgCl_2	130 bis 140° 242°	Aus Arsenichlorid, p-Bromanisol u. Natrium in Äther	Ebenda, S. 235
Tri-(3-tert-butylphenyl)-amin $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{As}$	223°	Aus Arsenichlorid, 3-Brom-tert-butylbenzol [Sm. 18°, Bd. 230°] und Natrium in Benzol	Ebenda, S. 241
Tri-(1-naphthyl)-amin $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{As}$	222°	Aus α-Bromnaphthalin, Arsenichlorid u. Natrium in Äther	Ebenda, S. 242
Tri-(2-naphthyl)-amin $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{As}$ Verb. mit HgCl_2	163° 247°	Aus β-Bromnaphthalin, Arsenichlorid u. Natrium in Äther. Wird über die HgCl_2 -Verbindung gereinigt	Ebenda, S. 243
Tri-(biphenyl)-amin, Tri-(4-phenylbenzol)-amin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$	163°	Aus Monobrombiphenyl, Arsenichlorid u. Natrium in Äther	Lettermann, Diss. Boston 1911, S. 21

b) Tertiäre Arsine mit substituiereten Kohlenwasserstoffresten.

a) Mit Nitro- und Aminogruppen.

Trinitro-triphenylarsin, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$. Durch Nitrieren von Triphenylarsin mit Salpeterschwefelsäure gelangt man zum Trinitro-triphenylarsinoxid (s. d.), das durch Sauerstoffentziehung in Trinitro-triphenylarsin übergeht. Zu diesem Ende suspendiert man das Arsinoxid in Alkohol und kocht mit überschüssiger phosphoriger Säure, bis alles in Lösung gegangen ist. Durch Eingießen in Wasser fällt Trinitro-triphenylarsin als gelbes, kristallinisches Pulver aus, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Es schmilzt bei 250° ; mit Brom in Chloroform verbindet es sich zu einem Dibromid [Michaelis, A. 221, 180].

Trichlor-trinitro-triphenylarsin, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{As}$.

Durch Behandeln von Trinitro-triphenylarsin mit Chlor entsteht Trichlor-trinitro-triphenylarsindichlorid, aus diesem mit Kalilauge das entsprechende Oxyd. Kocht man das Oxyd in Alkoholsuspension mit phosphoriger Säure, so wird ihm Sauerstoff entzogen und man erhält eine Lösung, die beim Eingießen in Wasser Trichlor-trinitro-triphenylarsin als weißes Pulver abscheidet. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 225° und ist in Alkohol, Chloroform und Essenzig ziemlich leicht löslich; mit Brom verbindet es sich zum Dibromid [M., A. 221, 212].

Trinitro-tri-p-tetylarsin $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_3\text{As}$. Man reduziert das entsprechende Arsinoxid (s. d.) durch Kochen mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung. Auf Wassernachweis scheidet sich das Arsin als harige Masse ab und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Es bildet dann weiße Nadeln vom Sm. 201° ; in heißem Alkohol sowie in Chloroform ist es leicht löslich [M., A. 221, 212].

Dinitro-amino-triphenylarsin, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{As}$. Beim Erhitzen von Schwefelwasserstoff in eine Essenzlösung von Trinitro-triphenylarsinoxid (s. d.) kristallisiert ein grauweißer Körper von dieser Zusammensetzung aus. Er schmilzt bei 205° und zeigt keine besonderen Eigenschaften [M., A. 221, 125].

Triamino-triphenylarsin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$. Trinitro-triphenylarsinoxid wird in Essenzlösung mit Eisen und Salzsäure reduziert; die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit sich klar mit Wasser mischt. Man gießt jetzt in stark überschüssige wässrige Natriumlauge ein, wodurch Triamino-triphenylarsin, noch etwas überschüssig, gefällt wird. Zur Reinigung löst man die Base in verdünnter Salzsäure, befreit die Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig vom Eisen und fällt abermals mit Natriumlauge. Die Substanz scheidet sich als weißer, an der Luft sehr veränderlicher Niederschlag ab; durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen der konzentrierten heißen Lösung mit Wasser erhält man eine farblose, kristallinische Masse, die bei etwa 175° schmilzt [Phillips, B. 19, 1064]. Michaelis [A. 221, 125] hat die Base in etwas anderer Weise isoliert, indem er nach vollkommener Reduktion mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnte, durch weiteres Erhitzen von Schwefelwasserstoff das Eisen vollständig ausfällte und darauf mit Natriumlauge das Triamino-triphenylarsin abschied; nach den Angaben dieses Forschers färbt sich die Verbindung rasch

grau und ist nicht analysenrein zu erhalten. Besser charakterisiert sind das Sulfat sowie die Acetyl- und Benzoylverbindung.

Salzsaures Triamino-triphenylarsin, $(\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}, 3\text{HCl}$, durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Verdunsten der Lösung erhalten, bildet eine schwach rotgefärbte, kristallinische Masse, die in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich ist. Die wässrige Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Chloroplatinats, $2(\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}, 3\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Sulfat, $2(\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}, 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Man löst die Base in möglichst wenig Schwefelsäure, kocht mit Thonkohle und filtriert; beim Stehen scheidet sich das luftbeständige Sulfat kristallinisch an. Es ist in Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich.

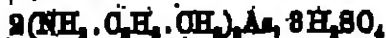
4,4',4''-Triamino-triphenylarsin, $(\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$.

Diese Substanz wurde durch kurzes Erhitzen von 4-Aminophenylaminoxid (s. d.) mit Wasser und 2 Mol Salzsäure (D. 1,19) erhalten. Der Vorgang läßt sich durch die Gleichung darstellen:



drüfte aber in Wirklichkeit komplizierter verlaufen, da bei der Reaktion auch Anilin gebildet wird und die Ausbeute erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes trägt man in überschwängige, eiskalte Natronlauge ein. Das in schneeweißen Flocken ausgeschiedene Arsin wird aus Alkohol unter Wasserrücksatz umkristallisiert und bildet dann glänzende, viereckige Plättchen, die bei $178-174^\circ$ nach vorherigem Erweichen schmelzen. Sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin, leicht in Methyl- und Methyläther, ein wenig schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Benzol, Chloroform, gar nicht in Ligroin. Mit Mineralsäuren entstehen wasserlösliche, kristallisierende Salze; aus der Lösung desselben fällt Natronlauge die freie Base, die in diesem Zustande durch Äther leicht extrahiert wird [Mhrlich, Berthelm, B. 48, 928].

Triamino-tri-p-tolylarsin, $(\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3\text{As}$. Trinitro-tritolylarsinoxid wird in Methyläther mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit Natronlauge gefällt. Zur völligen Reinigung wird aus Alkohol umkristallisiert; man erhält schöne, weiße, luftbeständige Prismen vom Sm. 198° . Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, in Äther sowie in Wasser kaum löslich, leicht löslich in verdünnten Säuren. Fügt man zur Lösung in verdünnter Salzsäure reichlich konzentrierte Säure zu, so scheidet sich das Chlorhydrat, $(\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3\text{As}, 3\text{HCl}$, in feinen weißen Nadeln ab. Schwefelsäure fällt aus der Lösung dieses salzsauren Salzes das in Wasser fast unlösliche, kristallinische Sulfat,



[Michaelis, A. 291, 218].

Triacetamino-triphenylarsin, $(C_6H_5O.NH.C_2H_3)As$. Man behandelt das rohe Triamino-triphenylarsin (mit unbekannter Stellung der Aminogruppen) in der Wärme mit Essigsäureanhydrid. Das Acetylprodukt kann aus Alkohol umkristallisiert werden und bildet feine, weiße Nadeln vom Sm. 222° [M., A. 281, 184; Phillips, B. 19, 1038, gibt 230° als ungefähren Schmelzpunkt an].

Tribenzoylamino-triphenylarsin, $(C_6H_5.CO.NH.C_6H_5)As$. Eine heiße Lösung von Triamino-triphenylarsin in Benzoylchlorid erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die beim Ankoehen mit Alkohol und Aether die reine Benzoylverbindung hinterläßt. Kristallinisches Pulver vom Sm. 271° , in Lösungsmitteln fast unlöslich [M., A. 281, 184].

4,4',4''-Triacetamino-triphenylarsin, $(C_6H_5O.NH.C_2H_3)As + H_2O$.

Man erhitzt 4,4',4''-Triamino-triphenylarsin mit Essigsäureanhydrid während einer Minute zum Sieden, fügt hierauf Methylalkohol hinzu, kocht noch fünf Minuten und fällt das Produkt nach dem Erkalten durch allmählichen Wassereinsatz. Aus Methylalkohol unter Wassereinsatz umkristallisiert, bildet die Verbindung kleine, weiße, aus Nadelchen bestehende Körnchen, die ein Mol Wasser enthalten. Sie erwärmen von ca. 170° an, schmelzen innerhalb der nächsten Grade sichtlich vollständig, um dann beim weiteren Erhitzen wieder fest zu werden und nun bei 232 bis 233° zu schmelzen. Bei 110° verlieren sie ihr Kristallwasser. Die wasserfreie Substanz kann auch direkt erhalten werden, wenn man Triamino-triphenylarsin wie oben mit Essigsäureanhydrid behandelt, nach 24 Stunden das ausgeschiedene Produkt abengt, mit Hexanig, darauf mit trockenem Aether wäscht und schließlich aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es resultieren darbe warzige Gebilde, die aus durchsichtigen Prismen bestehen und bei 243° nach vorherigem Erweichen schmelzen. — Löslich in Methylalkohol, Alkohol und Hexanig, nicht in Aether, Benzol, Wasser, wäßrigen Mineraläuren. Jod oxydiert in wäßrig-essigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Natriumacetat gleich zum entsprechenden Arsinoyd [Bühlich, Berthelme, B. 42, 924].

Triacetamino-tri-p-tolylarsin $(C_6H_4O.NH.C_2H_3.CH_3)As$. Man löst das Triamino-triphenylarsin (Sm. 196°) in Essigsäureanhydrid, versetzt nach dem Erkalten mit Wasser und kristallisiert die abgeschiedene Acetylverbindung aus Alkohol um. Sm. 226° [Michaelis, A. 281, 214].

Hexamethyl-4,4',4''-triamino-triphenylarsin, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]As$.

Man gibt Dimethylamin und Arsenichlorid zusammen²⁾ und überläßt die Masse bis zum Erkalten sich selbst. Hierauf löst man durch Umrühren mit Wasser, filtriert und scheidet durch Zusatz von überschüssiger, starker Natronlauge das tertiäre Amin als weiße, klebrige Masse ab. Nach dem Anwaschen und Trocknen löst man es in Chloroform; Alkohol fällt es aus dieser Lösung in weißen Kriställchen aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man lange, weiße Nadeln, die bei 240° schmelzen. In Säuren ist die Substanz leicht löslich und wird daraus durch Alkali unverändert wieder gefällt [M., Rabinerson, A. 276, 145].

Die erwähnte Darstellung des Hexamethyl-triamino-triphenylarsins charakterisiert sich als eine direkte Synthese, die derjenigen der primären Dialkylamino-arsinnoxide (s. d.) an die Seite zu stellen ist.

²⁾ In der A. 276, 145 gegebenen Vorschrift wurden 15 g Dimethylamin und 25 g Arsenichlorid angewandt. Es liegt hier offenbar ein Druckfehler vor und es muß statt 15 g vielmehr 45 oder 50 g Dimethylamin heißen. Denn die Mengen 15 g Dimethylamin, 25 g Arsenichlorid, die ungefähr dem Molekularverhältnis 1:1 entsprechen, führen nach A. 276, 140 zur primären Verbindung, dem Dimethylamino-phenylarsinnoxid, $(CH_3)_2N.C_6H_4AsO$, s. d.

Tribenzylamino-tri-p-tolyarsin, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3As$. Das salzsaure Salz dieser Verbindung scheint beim Schmelzen von 1 Mol Triäthylamino-triäthylarsin (Sm. 198°) mit 3 Mol Benzylchlorid zu entstehen. Das Produkt wird durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther gereinigt [M., A. 331, 215].

β) Tertiäre Arsine mit Alkyloxygruppen.

Entsprechend dem indifferenten, kohlenwasserstoffähnlichen Charakter der Phenoläther lassen sich tertiäre Arsine mit Alkyloxygruppen in analoger Weise wie die tertiären aromatischen Arsine mit Kohlenwasserstoffresten (s. d.) darstellen, nämlich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von gebromtem Phenoläther und Arsentrichlorid in Äther:



4,4',4''-Trimethoxy-triphenylarsin, Triäthylarsin, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3As$

Man verwendet einen Überschuß von Arsentrichlorid und regt die Reaktion durch Zusatz von etwas Hexigeste an. Nach beendeter Umsetzung filtriert man und wäscht einmal mit trockenem Äther nach. Das Filtrat enthält nur wenig Reaktionsprodukt, das durch Abdampfen des Äthers und längeres Stehenlassen des Rückstands neben viel dickflüssigem Harz in harten Krusten erhalten wird. Die Hauptmenge des Triäthylarsins befindet sich in den nach beendeter Reaktion ungelösten Anteilen. Man trennt diese nach dem Verdunsten des Äthers durch Zerreiben auf einem Siebe von unangegriffenem Natrium und trägt das Pulver in Wasser ein. Dabei scheidet sich ein Gemisch von Arsen und Triäthylarsin ab, dem man das letztere nach dem Auswaschen und Trocknen durch Extrahieren mit Benzol entzieht. Aus der Benzollösung kristallisiert das Arsen beim Verdampfen in schönen, harten Kristallen aus; durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol wird es völlig weiß und rein erhalten. Es ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol leicht löslich und schmilzt bei 156° [Michaelis, Weitz, B. 20, 49].

4,4',4''-Triäthoxy-triphenylarsin, Triphenylarsin, $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3As$

Darstellung analog der Trimethoxyverbindung aus p-Bromphenol, Arsen-trichlorid und Natrium in Äther. Nach beendeter Reaktion befindet sich aber in diesem Falle das Reaktionsprodukt im wesentlichen in der ätherischen Flüssigkeit, aus der es durch Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen mit absolutem Alkohol gewonnen wird. Sm. 85–86° [M., Weitz, B. 20, 52]. Hilbena gibt als Schmelzpunkt 98° an [Diss., Kassel 1895].

Berthelm, Handbuch der organischen Arsenverbindungen.

7) Tertiäre Arsine mit Carboxylgruppen.

4-Carboxyphenyl-diäthylarsin, Diäthylarsinbenzoesäure



Durch Oxydation des p-Tolyl-diäthylarsins mit Kaliumpermanganat gelangt man zum Carboxyphenyl-diäthylarsinoxyd, das in Form seines salzsauren Salzes bzw. Oxychlorides



isoliert wird. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus die Diäthylarsinbenzoesäure. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie feine, weiße Nadeln vom Sm. 58°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, nicht löslich in Wasser, Petroläther. Die Verbindung „vereinigt in sich die Eigenschaften einer Säure und eines Arsins, indem sie als erstere Salze bildet, als letzteres sich mit den Halogenen, mit Schwefel, Jodmethyl vereinigt“ [Michaelis].

Die Quecksilberchloridverbindung der Diäthylarsinbenzoesäure,



fällt beim Vermischen der Komponenten in alkoholischer Lösung in weißen, niedrigschmelzenden Kriställchen vom Sm. 171–172° aus.

Von den Salzen der Diäthylarsinbenzoesäure sind die Alkalisalze in Wasser löslich. Das Ammoniumsalz wird durch Lösen der Säure in Ammoniak und Eindampfen erhalten; es bildet eine weiße, kristallinische Masse. Seine wässrige Lösung gibt mit Bariumchlorid bzw. Bleiacetat weiße Niederschläge des neutralen, wasserunlöslichen Barium- bzw. Bleisalzes $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2]_2\text{Ba}(\text{Pb})$ [Michaelis, A. 202, 808–810].

4,4',4''-Tricarboxy-triphenylarsin, Tribenzarsenige Säure, Arsentribenzoesäure, $(\text{OO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$.

Durch Oxydation von Tri-p-tolylarsin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gelangt man zum Tricarboxy-triphenylarsinhydroxyd, $(\text{OOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})$, das durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Arsentribenzoesäure übergeführt wird. Kristallisiert aus Äther in kleinen, feinen, farblosen Nadeln, die erst bei hoher Temperatur schmelzen und sich dabei unter Bräunung zersetzen.

Das Natriumsalz der Arsentribenzoesäure, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{ONa})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus Wasser in feinen kurzen Nadeln. Das Silber Salz, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg})_3$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als voluminöser, schwach gelblicher Niederschlag aus, der zu einer bräunlichen, spröden Masse eintrocknet [L. Götze, A. 202, 80–82].

3. Tertiäre Arindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

α) Mit fetten und aromatischen Radikalen.

Diese Körper entstehen durch Vereinigung von tertiären, fettaromatischen Arinen mit Halogenen. Man bringt die Komponenten entweder direkt zusammen oder arbeitet in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Petroläther. Die gebildeten Dihalogenuide sind feste, kristallisierte Körper. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfallen unter Bildung von 1 Mol Halogenalkyl und 1 Mol sekundärem Halogenarsin:



[Ar = aromatisches, R = aliphatisches Radikal, Hlg = Halogen].

Diese Reaktion ist, wie früher erwähnt, zur Darstellung sekundärer, fettaromatischer Halogenarsine benutzt worden.

Tertiäre, fettaromatische Arindihalogenide und -perhalogenide.

Tabelle 18.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyl-dimethyl-arsindibromid $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}_2$	186° unter Zerf.	Aus überschüssigem Phenyl-dimethyl-arsin und Brom in Petroläther	Winmill, Soc. 101, 798
Phenyl-dimethyl-arsintetrabromid $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}_4$	61°	Aus den Komponenten in Petroläther	Ebenda
Phenyl-dimethyl-arsindichlorid $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_2$	—	Aus Phenyl-dimethyl-arsin und Chlor, welches lebhaft absorbiert wird	LaCoste, Michaelis, A. 261, 212
Phenyl-dimethyl-arsindibromid $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsBr}_2$	83° unter Zerf.	Aus Phenyl-dimethyl-arsin und Brom in Petroläther	Winmill, Soc. 101, 798
Phenyl-dimethyl-arsindiodid $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsI}_2$	98° Zerf. bei 108°	Aus Phenyl-dimethyl-arsin und Jod in Petroläther	Ebenda, S. 791
Diphenyl-äthyl-arsindichlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AsCl}_2$	187°	Aus Diphenyl-äthylarsin und trockenem Chlor	LaCoste, Michaelis, A. 261, 295
p-Tolyl-phenyl-äthyl-arsindichlorid $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AsCl}_2$	148°	Aus p-Tolyl-phenyl-äthylarsin und Chlor	Michaelis, A. 261, 158

β) Mit aromatischen Radikalen.

Die tertiären aromatischen Arsine vereinigen sich meist leicht mit den Halogenen zu Dihalogeniden; man läßt entweder die Komponenten ohne weiteres aufeinander einwirken oder arbeitet, was gewöhnlich vorzuziehen, in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff. Statt der Dihalogenide entstehen dabei gelegentlich Perhalogenide, R_3AsHlg_2 .

Die tertiären Arsinidihalogenide sind feste, kristallisierte Körper. Durch Einwirkung von Wasser werden sie in die Oxyhalogenide



übergeführt. Dieser Übergang vollzieht sich bisweilen außerordentlich leicht, indem manche Dihalogenide schon beim Liegen an der Luft durch Feuchtigkeitsaufnahme in die Oxyhalogenide übergehen. Ähnlich kann Berührung mit nicht völlig wasserfreien Lösungsmitteln wirken; man erhält daher gelegentlich statt der Dihalogenide ohne weiteres die Oxyhalogenide, wenn bei der Einwirkung des Halogens auf das tertiäre Arsin Wasser nicht absohrt ausgeschossen ist. Mit Alkalien geben sowohl die Di- als auch die Oxyhalogenide halogenfreie Verbindungen; und zwar entstehen dabei entweder tertiäre Arsinoxyde, R_3AsO , oder, in der Mehrzahl der Fälle, Arsinhydroxyde, $R_3As(OH)_2$, die sich erst bei höherer Temperatur unter Wasserverlust in die Oxyde verwandeln.

Triphenyl-arsindichlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$. Man läßt trockenes Chlor an Triphenylarsin, wobei erst Schmelzen, dann Wiederausfrieren der Masse eintritt [Le Conte, Michaelis, A. 201, 248]. Besser läßt man das Arsin in trockenem Tetrachlorkohlenstoff und läßt Chlor ein; das Dichlorid fällt dabei als weißes, kristallinisches Pulver an, das abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen wird. Es schmilzt von 123° an und ist bei $304-305^\circ$ vollständig geschmolzen. Es ist sehr verflüchtlich und geht schon durch die Feuchtigkeit der Luft in das beständige Oxychlorid über [M., A. 201, 168]. Beim Kochen mit gelbem Schwefelammonium entsteht Triphenylarsinsulfid, $(C_6H_5)_3As_2S_3$. Schmelzt man Triphenylarsindichlorid auf 245° , so findet noch keine Spaltung statt; bei 260° zerfällt es jedoch in Diphenylchlorarsin und Chlorbenzol:



[Le Conte, M., A. 201, 248-249].

Triphenyl-arsin-oxychlorid, $(C_6H_5)_3As(O)OH$. Entsteht sehr leicht aus dem Dichlorid, z. B. wenn man dasselbe in Wasser löst und die Lösung verdunstet. Am besten erhält man es, indem man in eine Auflösung von Triphenylarsin in kühlem Chloroform Chlor bis zur Sättigung einleitet, den Überschuß durch Kohlensäure verdrängt und mit wasserfreiem Äther bis zur Trübung versetzt; beim Stehen scheidet sich dann das Oxychlorid in schönen, glänzenden Kristallen aus, die bei 171° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eine Platinchloriddeppelverbindung, $[(C_6H_5)_3As(O)OH]_2PtCl_4$, wird aus dem Kora-

ponanten in alkoholisch-saurer Lösung erhalten; gelbe Nadeln vom Sm. 180—182°. Vorversetzt man die Lösung des Oxychlorids mit Kaliumchromat, so fällt ein Oxychromat von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3As(O \cdot O \cdot O_2H)OH$ als gelber Niederschlag aus [M., A. 281, 169; 165].

Triphenyl-arsindibromid, $(C_6H_5)_3AsBr_2$. Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylarsin in Tetrachlorkohlenstoff. Man überzieht die saure Lösung mit absolutem Äther, worauf sich beim Stehen das Dibromid in weißen Kristallen abscheidet. Es beginnt bei 165° zu sintern und ist bei 215° geschmolzen; wie das Chlorid ist es leicht veränderlich [M., A. 281, 165].

Triphenyl-arsintetrajodid, $(C_6H_5)_3AsJ_4$. Aus Triphenylarsin und Jod in wasserfreiem Lösungsmittel entsteht statt des Dijodids stets das Tetrajodid obiger Zusammensetzung. Man arbeitet in Tetrachlorkohlenstoff und überzieht, zwecks Abcheidung des Produkts, mit trockenem Äther. Es resultieren große, stablilene Nadeln vom Sm. 142—144° [M., A. 281, 164].

Triphenyl-arsindibromid-dijodid, $(C_6H_5)_3AsBr_2J_2$. Durch Zusammenbringen entsprechender Mengen der Komponenten in Chloroform und Zusatz von Äther. Gelbbre Nadeln vom Sm. 190—191° [loc. cit.].

Homologe, terthäre, aromatische Arsenit- und -perhalogenide und -oxyhalogenide mit Kohlenwasserstoffresten.

Tabelle 17.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyldi-p-tolyl-arsindichlorid $(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2AsCl_2$ Verbindung mit PCl_5	Sintert von 180° an, bei 194° geschm. 201°	Aus Phenyldi-p-tolyl-arsin und Chlor in Chloroform	Michaelis, A. 281, 160
Phenyldi-p-tolyl-arsin-oxychlorid $(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2AsOCl$	142—148°	Aus dem Dichlorid durch Feuchtigkeitseinführung an der Luft	Ebenda, S. 164
Phenyldi-p-tolyl-arsin-oxybromid $(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2AsOBr$	—	Man addiert Brom an Phenyl-di-p-tolylarsin und nimmt das Produkt der Luft- feuchtigkeit an	Ebenda
Tri-p-tolylarsin-dichlorid $(C_6H_4)_3AsCl_2$	222—230°	Aus Tritolylarsin und Chlor direkt oder in Chloroform, besser Tetrachlorkohlen- stoff	La Coste, A. 208, 27 Michaelis, A. 281, 202
Tri-p-tolylarsin-oxychlorid $(C_6H_4)_3AsOCl$	183°	Scheidet sich aus der heiß berührten, wässrigen Lösung des Dichlorids beim Er- kalten aus	M., A. 281, 202
Tri-p-tolylarsin-dibromid $(C_6H_4)_3AsBr_2$	244°	Aus Tritolylarsin u. Brom in Tetrachlorkohlenstoff u. Zusatz von abs. Äther	Ebenda, S. 208

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-p-tolyarsin-dijodid (C ₆ H ₄) ₃ AsJ ₂	172°	Beim Vermischen sehr verdünnter Lösungen der Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzen von Äther	Hbenda
Tri-p-tolyarsin-tetrajodid (C ₆ H ₄) ₃ AsJ ₄	183°	Durch Einwirkung von mehr als 2 Atomen Jod auf Tri-tolyarsin	Hbenda
Tri-m-tolyarsin-oxychlorid (C ₆ H ₃) ₃ AsCl(OH)	205°	Analog der para-Verbindung	Hbenda, S. 217
Tri-m-tolyarsin-oxibromid (C ₆ H ₃) ₃ AsBr(OH)	190°	Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol Arsin und 1 Mol Brom in Chloroform	Hbenda, S. 218
Tribenzylarsin-oxychlorid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₃ AsCl(OH)	162—163	Aus Tribenzylarsin-oxyd und verdünnter Salzsäure	Michaelis, Pastow, A. 222, 71
Tribenzylarsin-oxibromid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₃ AsBr(OH)	122—123	Aus Tribenzylarsin-oxyd und Bromwasserstoffsäure	Hbenda, S. 79
Tribenzylarsin-dijodid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₃ AsJ ₂	96°	Durch Zersetzen von Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Tribenzylarsin-oxyd in Alkohol	Hbenda
Tribenzylarsin-oxijodid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₃ AsJ(OH)	78°	Beim Umkristallisieren des Dijodids aus Alkohol. Aus Tribenzylarsin und Jod in gewöhnlichem Äther	Hbenda
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin-dichlorid (C ₆ H ₅ (C ₆ H ₃) ₂) ₂ AsCl ₂	176°	—	Michaelis, A. 221, 224
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin-oxychlorid (C ₆ H ₅ (C ₆ H ₃) ₂) ₂ AsCl(OH)	186°	—	Hbenda
Phenyldi-(2,4-dimethylphenyl)-arsin-tetrajodid (C ₆ H ₅ (C ₆ H ₃) ₂) ₂ AsJ ₄	127°	—	Hbenda, S. 225
Tri-(2,5-dimethylphenyl)-arsin-dichlorid [(C ₆ H ₃ (C ₆ H ₃) ₂) ₃ AsCl ₂	—	—	Hbenda, S. 226
Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsin-dichlorid (C ₆ H ₅ (C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃) ₂) ₂ AsCl ₂	217°	Die Lösung des Triphenylarsins in Tetrachlorkohlenstoff wird mit Chlor gesättigt und mit Äther versetzt	Hbenda, S. 220

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-oxychlorid $C_6H_5(O_2C_6H_3)_2AsO(OH)$	176—178°	Die Lösung des Triphenylarsin-oxyarsins in gewöhnlichem Chloroform wird mit Chlor behandelt	Michaelis, A. 221, 220
Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-oxybromid $C_6H_5(O_2C_6H_3)_2AsBr(OH)$	177°	—	Ebenda
Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsindichlorid $C_6H_5(O_2C_6H_3)_2AsCl_2$	162,5°	Aus dem Komponenten in Tetrachlorkohlensstoff	Ebenda
Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-oxyjodid $(C_6H_5)(O_2C_6H_3)_2As(OH)$	153°	Durch Verreiben der heißen alkoholischen Lösung des Dijodids mit Wasser bis zur eintretenden Trübung	Ebenda, S. 221
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsindibromid $[(O_2C_6H_3)_2AsBr_2]$	224—225°	Aus Triphenylarsin und Brom in Benzol-Petroläther	Ebenda, S. 222
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-oxybromid $(O_2C_6H_3)_3AsBr(OH)$	103°	Durch Wassereinsatz zur alkoholischen Lösung des Dibromids	Ebenda
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin-oxychlorid $(O_2C_6H_3)_3AsO(OH)$	100°	Man verdunstet eine mit Chlor gesättigte Lösung von Tri-äthylarsin	Ebenda, S. 223
Tri-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsindibromid $(O_2C_6H_3)_3AsBr_2$	207°	Man fügt Brom zu einer Lösung von Tri-äthylarsin und verdunstet	Ebenda, S. 223
Tri-(4-äthylphenyl)-arsindichlorid $(C_6H_5 \cdot C_2H_5)_3AsCl_2$	246°	—	Ebenda, S. 227
Tri-(4-äthylphenyl)-arsindibromid	212°	—	Ebenda
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsindichlorid $(C_6H_5 \cdot C_3H_7)_3AsCl_2$	273°	Aus Tri-p-cumylarsin und Chlor in Chloroform	Ebenda, S. 226
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsindibromid $(C_6H_5 \cdot C_3H_7)_3AsBr_2$	148°	Entsprechend dem Dichlorid	Ebenda
Tri-(tert-butylphenyl)-arsindichlorid $[(CH_3)_3C \cdot C_6H_4]_3AsCl_2$	Sehr hoch	Man löst Chlor in eine Chloroformlösung von Tri-(tert-butylphenyl)arsin	Ebenda, S. 243

*) Verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Phosphorchlorid zu
 $[(C_6H_5 \cdot C_2H_5)_2AsOCl]_2PCl_2$

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-(tert.-butylphenyl)-arsin-oxychlorid ($(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_4\text{H}_9\text{AsOCl}(\text{OH})$)	—	Man leitet Chlor in eine Lösung des Arsins in alkoholhaltigem Chloroform	Michaelis, A. 281, 243
Tri-(1-naphthyl)-arsindibromid (C_{10}H_7) ₃ AsBr ₂ ⁷⁾	180°	Aus Tri-naphthylarsin mit überschüssigem Brom	Reade, S. 244
Tri-(1-naphthyl)-arsindichlorid (C_{10}H_7) ₃ AsCl ₂	144°	—	Reade
Tri-(1-naphthyl)-arsinobromid (C_{10}H_7) ₃ AsBr(OH)	185°	Aus Trinaphthylarsin in Benzol und Brom bei Gegenwart von wässrigem Alkohol	Reade
Tri-(biphenyl)-arsin-dichlorid (C_6H_5 · C_6H_5) ₃ AsCl ₂	202°	Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff	Lettermann, Diss., Rostock 1911, S. 22
Tri-(biphenyl)-arsin-oxychlorid (C_6H_5 · C_6H_5) ₃ AsOCl(OH)	90°	Aus Tri-(biphenyl)-arsin und Chlor in kühlfähigem Chloroform	Reade, S. 23
Tri-(biphenyl)-arsin-dibromid	168°	Entsprechend dem Dichlorid	Reade, S. 24
Tri-(biphenyl)-arsin-oxybromid	145° [schmilzt bei 90°]	Analog dem Oxychlorid	Reade, S. 25

b) Tertiäre Arsindihalogenide und -oxyhalogenide mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

a) Mit Nitrogruppen.

Diese Körper entstehen analog den nicht substituierten Verbindungen durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Arsine.

Trinitro-triphenylarsin-dibromid, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsBr}_2$. Fällt als rot-gelber Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Trinitro-triphenylarsin in alkoholfreiem Chloroform mit einer äquivalenten Lösung von Brom versetzt. Die Verbindung schmilzt bei 204° und ist leicht löslich in Methyl- [Michaelis, A. 281, 181].

Trichlor-trinitro-triphenylarsin-dichlorid, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{AsCl}_2$. Man leitet in eine Lösung von Trinitro-triphenylarsin in alkoholfreiem Chloroform Chlor bis zur Sättigung ein. Bei Mangrum's Stäben scheiden sich weiße Kristalle von obiger Zusammensetzung ab, die bei 228° schmelzen und sich in Methyl- leicht lösen.

⁷⁾ Das Dibromid läßt sich nicht rein erhalten; dasselbe gilt für das Tri-(3-naphthyl)-arsindibromid [loc. cit. S. 247].

Aus Trichlor-trinitro-triphenylarsin und Brom entsteht Trichlor-trinitro-triphenylarsindibromid, $(\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{AsBr}_2$, das bei 209° schmilzt und nur in Essigsäure löslich ist [M., A. 221, 181—182].

Trinitro-tri-p-tolylarsindichlorid, $(\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCl}_2$. Leitet man in eine Lösung von Tri-p-tolylarsin in Chloroform Chlor ein, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei des Dichlorids, das aus Alkohol-Chloroform umkristallisiert wird. Sm. 170° [M., A. 221, 215].

β) Mit Carboxylgruppen.

Die bisher gehörigen Verbindungen sind durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Arsine oder der Halogenwasserstoffsäuren auf die entsprechenden Arsinoxyde (s. d.) erhalten worden.

4-Carboxyphenyl-diäthylarsin-oxychlorid



Man unterwirft p-Tolyl-diäthylarsin der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Es entsteht zunächst das entsprechende Arsinoxyd, dann wird bei längerer Digestion die Methylgruppe in Carboxyl übergeführt. Im Filtrat vom Braunstein befindet sich also p-Carboxyphenyl-diäthylarsinoxyd, $(\text{OOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}$, das sich durch Ueber sättigen mit Salzsäure in das Oxychlorid von obiger Zusammensetzung verwandelt. Man dampft zur Trockne, extrahiert mit absolutem Alkohol und verdampft wieder. Es resultiert ein Syrup, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung nimmt man in absolutem Alkohol auf und fällt mit trockenem Äther. Das Oxychlorid bildet kleine weiße Kristalle vom Sm. 162° , ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich. Es entsteht auch, wenn man in eine Chloroformlösung von 4-Carboxyphenyl-diäthylarsin (s. d.) Chlor leitet, das Lösungsmittel verdampft und den Rückstand aus Alkohol umkristallisiert; als Zwischenprodukt bei dieser Darstellung ist das Dichlorid anzunehmen, das schon durch die Luftoxydation in das Oxychlorid übergeht.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich die Substanz zu der in Wasser schwer löslichen kristallinischen Doppelverbindung:



dieselbe schmilzt bei 182° [Michaelis, A. 220, 806—808; 810].

4-Carboxyphenyl-diäthylarsin-oxybromid,



Aus 4-Carboxyphenyl-diäthylarsin und Brom in Chloroform, Verjagen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Alkohol. Weiße Nadeln vom Sm. $144\text{--}145^\circ$ [M., A. 220, 810].

4-Carboxyphenyl-diäthylarsinoxyjodid, $(\text{OOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsJ}(\text{OH})$. Darstellung analog der des Oxybromids. Braune Nadelchen vom Sm. 84° [loc. cit.].

Die folgenden drei Verbindungen sind aus den entsprechenden Arsinoxyden durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol erhalten worden; dabei wird gleichmäßig das am Arsen gebundene Sauerstoffatom durch zwei Atome Chlor ersetzt und die Carboxylgruppen verestert.

Äthylester des 4-Carboxy-triphenylarsin-dichlorids, Diphenylbenzarsinsäure-Äthylester-chlorid,



Man leitet in eine alkoholische Lösung des 4-Carboxy-triphenylarsinoxyds Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Beim Verdunsten der Lösung kristallisiert die Verbindung in schönem weißen Kristallen, die bei 183° schmelzen [Michaëlis, A. 221, 191].

Diäthylester des 4,4'-Dicarboxy-triphenyl-arsinoxyds, Phenyl-dibenzarsinsäure-diäthylesterchlorid, $\text{Cl}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Man suspendiert das fein zerriebene Dicarboxy-triphenylarsinoxyd in Alkohol und leitet gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, wobei sogleich Lösung erfolgt. Nun wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rest im Wasserbad verdunstet. Der Rückstand haftet durch Umkristallisieren aus Alkohol feine, warzenförmig aneinandergelegte Nadeln, die die obige Zusammensetzung besitzen und bei 176° schmelzen [M., A. 221, 198].

Äthylester des 4-Carboxy-diphenyl-p-tolylarsindichlorids, Phenyltolylbenzarsinsäure-esterchlorid,



Die Darstellung aus dem 4-Carboxy-diphenyl-p-tolylarsinoxyd verläuft völlig analog derjenigen der vorherbeschriebenen Substanz. Das Produkt ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 94° [M., A. 221, 200].

8. Tertiäre Arsinhydroxide und -oxyde.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Läßt man auf die tertiären Arsinhalogenide oder -oxyhalogenide Alkalien einwirken, so wird das Halogen herausgenommen; es entstehen tertiäre Arsinhydroxyde, $\text{R}_3\text{As}(\text{OH})_2$, die über Schwefelsäure langsam, beim Erhitzen auf ca. 100—120° rasch 1 Mol Wasser verlieren und in die tertiären Arsinoxyde, R_3AsO , übergehen. Biswahlen führt die Behandlung der Halogenverbindungen mit Alkalien auch unmittelbar zu den Oxyden. Statt von den fertigen Halogenverbindungen auszugehen, kann man deren Isolierung auch ersparen, indem man das entsprechende Arsin zunächst mit Halogen (meist Brom) und darauf mit Alkali behandelt.

Die so erhaltenen Arsinhydroxyde bzw. -oxyde besitzen schwach basische Eigenschaften. Namentlich mit Salpetersäure bilden sie gut charakterisierte Oxynitrate von der Zusammensetzung



Man erhält dieselben, indem man das Hydroxyd (Oxyd) in verdünnter wässriger Salpetersäure nötigenfalls unter Erwärmen löst; beim Stehen oder Einengen scheiden sie sich dann in fester Form ab. — Manche Arsenoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide (s. d.) über; naszierender Wasserstoff reduziert die Oxyde zu den Arsenen.

Triphenylarsin-hydroxyd, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$.

Man kocht Triphenylarsin-dichlorid längere Zeit mit Wasser oder besser mit verdünntem Ammoniak; beim Eindampfen kristallisiert das Hydroxyd [La Coste, Michaelis, A. 201, 243]. Oder man setzt zur wässrigen Lösung des Dichlorides oder Oxychlorides Ammoniak, filtriert den Niederschlag nach einiger Zeit ab und kristallisiert aus Wasser um (Michaelis, A. 221, 184). Nach Phillips [B. 19, 1082] kann man auf die vorherige Isolierung der Halogenverbindungen verzichten, indem man Triphenylarsin in Mieswig mit Brom versetzt und darauf mit überschüssiger Natronlauge behandelt. Triphenylarsinhydroxyd bildet weiße Nadeln vom Sm. 115—116°; es ist mäßig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, schwerlich in Aether. In Alkohollösung gibt es mit Schwefelwasserstoff gelbes Triphenylarsinsulfid (s. d.); naszierender Wasserstoff reduziert das Hydroxyd zum Triphenylarsin.

Dampft man eine Lösung von Triphenylarsinhydroxyd (oder -oxyd) in konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt das Nitrat, $(C_6H_5)_3As(NO_3)_2$. Strahlig angeordnete Kristalle vom Sm. 99—100°, durch Feuchtigkeit leicht veränderlich [M., A. 221, 165]. Das Oxytnitrat, $(C_6H_5)_3As(OH)(O.NO_2)$, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des Hydroxyds in Wasser Salpetersäure setzt; beim Stehen oder Eindampfen scheidet sich die Verbindung dann in Nadeln vom Sm. 160—161° aus [Phillips, B. 19, 1082; M., A. 221, 165].

Triphenylarsinoxyd, $(C_6H_5)_3AsO$.

Entsteht aus dem Hydroxyd durch Wasserverlust beim Stehen über Schwefelsäure oder schneller beim Erhitzen auf 105—110°. Das Oxyd schmilzt bei 189° [La Coste, M., A. 201, 244; M., A. 221, 164—165].

Diphenyl-p-tolylarsinhydroxyd, $(C_6H_5)_2(C_6H_4CH_3)As(OH)_2$. Man löst Diphenyl-p-tolylarsin in Mieswig, fügt Brom hinzu und erhitzt die Lösung des gebildeten Dibromides mit überschüssiger Kalilauge. Das durch Kristallisation gereinigte Hydroxyd schmilzt bei 68° und ist in Alkohol sehr leicht löslich. In viel verdünnter Salpetersäure löst es sich beim Erhitzen auf; beim Erkalten kristallisiert das Oxytnitrat, $(C_6H_5)_2(C_6H_4CH_3)As(OH)(NO_2)$, in langen, noch etwas gelb gefärbten Nadeln. Durch Aufnehmen in Alkohol und Zusatz von Aether wird es weiß erhalten und schmilzt dann bei 125° [M., A. 221, 165].

Homologe, tertiäre Arsenhydroxyde und -oxyde mit Kohlenwasserstoffresten.
 Tabelle 18.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Phenyl-di-p-tolylarsin- oxyd $(C_6H_5)(C_7H_7)_2AsO$ — Oxytrinitrat $(C_6H_5)(C_7H_7)_2As(OH)(NO_2)$	ca. 81° 94°	Aus den Halogenverbindungen mit Alkali Durch Lösen des Oxyds in heißer verdünnter Salpetersäure	Michaelis, A. 221, 194
Tri-p-tolyl-arsinhydroxyd $(C_7H_7)_3As(OH)_2$	96°	Durch Erwärmen von Alkali zur wässrigen Lösung des Chlorids oder Oxychlorids	Ebenda, S. 208
Tri-m-tolyl-arsin- oxyd $(C_7H_7)_3AsO$	170°	Tri-m-tolylarsin wird successive mit Brom und Natriumlange behandelt	Ebenda, S. 218
Tribenzyl-arsin- oxyd $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsO$ Oxytrinitrat $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3As(OH)(NO_2)$	219—220° 170° unter Kern.	Aus dem Tribenzylarsindichlorid bzw. -oxychlorid ²⁾ mit Alkalien	Michaelis, Pictow, A. 222, 84 und 89 Ebenda, S. 78
Phenyl-di-(2,4-dimethylphenyl)- arsinhydroxyd $(C_6H_5)(C_7H_7(CH_3)_2)_2As(OH)_2$ Oxytrinitrat	118° 196°	Aus den Halogenverbindungen durch Alkali	Michaelis, A. 221, 222
Phenyl-di-(2,4-dimethylphenyl)- arsin- oxyd $(C_6H_5)(C_7H_7(CH_3)_2)_2AsO$	190°	Aus dem Hydroxyd durch Erhitzen	Ebenda
Tri-(2,4-dimethylphenyl)-arsin- hydroxyd $[C_7H_7(CH_3)_2]_3As(OH)_2$	—	Aus dem Dibromid durch Behandeln mit Alkali	Ebenda, S. 221
Tri-(2,4-dimethylphenyl)-arsin- oxyd $(C_7H_7(CH_3)_2)_3AsO$	—	Aus dem Hydroxyd durch Erhitzen	Ebenda
Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)- arsinhydroxyd $(C_6H_5)(C_7H_7(CH_3)_3)_2As(OH)_2$	118—114°	Aus den Halogenverbindungen mit alkoholischem Kali	Ebenda, S. 221
Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)- arsin- oxyd $(C_6H_5)(C_7H_7(CH_3)_3)_2AsO$	192,5°	Aus dem Hydroxyd durch Erhitzen	Ebenda
Tri-2,4,6-trimethylphenyl-arsin- hydroxyd $[C_7H_7(CH_3)_3]_3As(OH)_2 + 4H_2O$	—	Aus dem Dibromid oder Oxybromid durch alkoholisches Kali	Ebenda, S. 222

²⁾ Vgl. hierzu den Abschnitt über Dibenzylarsensäure, S. 172, 174.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Literaturangaben
Tri-(2,4,5-trimethylphenyl)-arsinhydroxyd (C ₆ H ₁₁) ₃ AsO	227—228°	Aus dem Hydroxyd bei 190°	Michaelis, A. 281, S. 228—229
Tri-(4-methylphenyl)-arsinhydroxyd (C ₆ H ₄ · C ₆ H ₃) ₃ As(OH) ₂	180°	—	Wanda, S. 227
Tri-(4-isopropylphenyl)-arsinhydroxyd (C ₆ H ₇ · C ₆ H ₃) ₃ AsO Oxydhydrat	120° 147°	Derjenigen der homologen Verbindungen entsprechend	Wanda, S. 226
Tri-(tert-butylphenyl)-arsinhydroxyd [(C ₆ H ₇) ₃ O · C ₆ H ₁₁ AsO	Oberhalb 200°	Aus dem Dichlorid mit Wasser	Wanda, S. 229
Tri-(1-naphthyl)-arsinhydroxyd (C ₁₀ H ₇) ₃ As(OH) ₂ + 2 H ₂ O	Oberhalb 200°	Aus dem Bromid oder Oxybromid durch alkoholisches Kali	Wanda, S. 245
Tri-(1-naphthyl)-arsinhydroxyd (C ₁₀ H ₇) ₃ AsO	—	Durch Erwärmen des Hydroxyds auf 110°	Ebenda
Tri-(2-naphthyl)-arsinhydroxyd (C ₁₀ H ₇) ₃ AsO	—	Aus dem Dichlorid mit alkoholischem Kali	Wanda, S. 247
Tri-(biphenyl)-arsinhydroxyd (C ₆ H ₅ · C ₆ H ₅) ₃ AsO	234°	Aus den Halogenverbindungen mit Ammoniak	Lettermann, Diss., Rostock 1911, S. 26

b) Tertiäre Arsinoxyde und -hydroxyde mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

a) Mit Nitrogruppen.

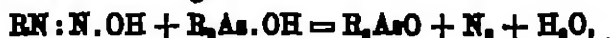
Zur Gewinnung nitrierter, tertiärer Arsinoxyde ist es am zweckmäßigsten, von den entsprechenden tertiären Arsinen auszugehen und diese mit Salpetersäure zu behandeln; es findet dann in einer Operation Oxydation am Arsen zum Arsinoxyd und Nitrierung der aromatischen Kerne statt. Durch Eingießen in Wasser werden die Reaktionsprodukte isoliert.

Trinitro-triphenylarsinhydroxyd, (NO₂ · C₆H₄)₃AsO.

Man behandelt Triphenylarsinhydroxyd oder einfacher Triphenylarsin mit Salpeterschwefelsäure und gießt die noch warme Masse in viel kaltes Wasser. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird zweimal mit Alkohol angukocht und ist dann schon fast rein. Man kann es durch Lösen in Eisessig und Versetzen der Lösung mit Alkohol umkristallisieren. Es bildet dann schwach gelb gefärbte Kristalle vom Sm. 254°;

phosphorige Säure reduziert zum Trinitro-triphenylarsin, namentlicher Wasserstoff zum Triamino-triphenylarsin [Philips, B. 19, 1088; Michaelis, A. 221, 180].

Ein Trinitro-triphenylarsinoxyd (oder-hydroxyd?) ist auch im D.R.P. 254885 beschrieben, und zwar wurde es erhalten durch Einwirkung von Dinitro-diphenylarsin-hydroxyd, gelöst in der äquivalenten Menge Natriumlange, auf p-Nitro-isodiazobenzolnatrium. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



und entspricht der Bildung primärer Arsinäuren aus Diazoverbindungen und arseniger Säure, sekundärer Arsinäuren aus Diazoverbindungen und primären Arsinoxyden (vgl. 4, 4'-Dinitro-diphenylarsinäure). Das Trinitro-triphenylarsinoxyd ist in Wasser, Alkohol, Natriumkarbonat unlöslich, in Natriumlange mit braungelber Farbe löslich; es verpufft beim Erhitzen.

Trichlor-trinitro-triphenyl-arsinoxyd, $(\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3\text{AsO}$. Entsteht aus dem Dichlorid mittels konzentrierter Kalilauge. Weiße, kristallinische Masse vom Sm. 287°, schwer löslich in Alkohol. Phosphorige Säure reduziert zum entsprechenden Arsin [M., A. 221, 182].

Trinitro-tri-p-tolyl-arsinoxyd, $(\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{OH})_3\text{AsO}$. Man trägt Tri-p-tolylarsin unter Kühlung in Salpeterschwefelsäure ein und gießt das Gemisch in Wasser. Die in weißen Flocken ausgeschiedene Mikroverbindung wird durch Umkristallisieren aus Alkohol (Trocken) gereinigt. Große, gelbe, stark Lichtbrechende Kristalle vom Sm. 212°, unlöslich in Äther, leicht löslich in Essenz, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Phosphorige Säure reduziert zum Trinitro-, namentlicher Wasserstoff zum Triamino-tritolylarsin.

Trinitro-tritolylarsin-dinitrat, $(\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{As}(\text{NO}_2)_2)_2$, wird erhalten durch Eintragen von Tritolylarsin (5 g) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (20 ccm) und rauchender Schwefelsäure (40 ccm) und Eingießen in kaltes Wasser. Man kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und kristallisiert dann zweimal aus Essenz um. Fast weiße Kristalle vom Sm. 206°, durch Erhitzen mit Kalilauge entsteht das vorherbeschriebene Trinitro-tritolyl-arsinoxyd [M., A. 221, 211—212].

Trinitro-phenyl-di-(2, 4-dimethylphenyl)-arsinoxyd,



Aus Phenyl-di-m-xylylarsin und Salpeterschwefelsäure. Schwach gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Sm. 245° [M., A. 221, 224].

Trinitro-phenyl-di-(2, 4, 6-trimethylphenyl)-arsinoxyd,



Aus Phenyl-di-pseudocumylarsin und Salpeterschwefelsäure. Hellgelbe, kristallinische Krusten (aus Alkohol) vom Sm. 163° [M., A. 221, 225].

Trinitro-tri-(4-äthylphenyl)-arsinoxyd, $[\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)]_3\text{AsO}$. Kristalle aus Alkohol vom Sm. 229° [M., A. 221, 227].

Trinitro-tri-(4-isopropylphenyl)-arsinoxyd, $[\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{AsO}$. Aus Triisopropylarsin und Salpeterschwefelsäure unter gelbem Erwärmen. Kleine, gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol), die bei 245° unter Zersetzung schmelzen [M., A. 221, 227].

6) Mit Aminogruppen.

Mit Triamino-triphenylarsinoxyd wollen Morgan und Micklethwait (Soc. 95, 1478—76) durch direkte Synthese erhalten haben. Sie brachten Arsenichlorid (150 g) und überschüssiges Anilin (750 g) in Benzol- (oder Toluol-)Lösung zusammen, kochten 50 Stunden und ließen dann noch 3—8 Wochen, vor Feuchtigkeit geschützt, stehen. Nun wurde mit Soda übersättigt und das unveränderte Anilin usw. durch Wasserdampfdestillation entfernt. Hierbei blieb ein harter Rückstand (ca. 22—25 g), der in Benzol gelöst wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung schied sich zunächst eine kristallinische Verbindung ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln vom Sm. 189° bildete. Die Zusammensetzung entsprach der empirischen Formel



die Konstitution ist möglicherweise



Die Benzoylierung führte zu einem Dibenzoylderivat, farblose Tafeln vom Sm. 221—222°.

Die benzolische Mutterlange von der kristallinischen Verbindung (Sm. 189°) ergab beim starken Einengen ein Triamino-triphenylarsinoxyd, $(NH_2.C_6H_5)_3AsO$, als amorphe, in Chloroform leicht klettsche Masse. Nach diversen Umfällungen erweichte dieselbe bei 60° und verschmolz sich unscharf bei 108°.

Das in Wasser sehr leicht klettsche Trichlorhydrat dieses Triamino-triphenylarsinoxyds, $(HOCl.NH_2.C_6H_5)_3AsO$, fiel als grauer, amorpher Niederschlag aus, als man in die Bismullösung der Benzolmutterlange einleitete. Das Chloroplatinat, $3H_2PtCl_6.2(NH_2.C_6H_5)_3AsO$, stellte eine amorphe, gelbe, in Wasser wüßig, in Salzsäure unlösliche Substanz dar. Weiter wurden erhalten Triacetamino-triphenylarsinoxyd, $(C_6H_5O.NH.C_6H_5)_3AsO$, graues Pulver, das bei 120° dunkel wird und sich bei 140—150° unscharf versetzt, und Tribenzoylamino-triphenylarsinoxyd, $(C_6H_5.CO.NHO.C_6H_5)_3AsO$, hellbraunes Pulver, Sm. unscharf bei 120—140°.

7) Mit Sulfogruppen.

Erhielt man Triphenylarsin (3 g) mit Schwefelsäure (20 g), so erfolgt zunächst Oxydation zum Triphenylarsinoxyd, weiterhin treten drei Sulfogruppen ein. Die gebildete Triphenylarsinoxyd-trisulfosäure kann als Bariumsalz $[OAs(C_6H_5SO_3)_3]_2Ba$ isoliert werden. Letzteres stellt ein weißes oder weißgelbes, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser leicht klettsch ist [Michaelis, A. 221, 186].

3) Mit Carboxylgruppen.

Unterwirft man solche tertiären Arsine, deren aromatische Kerne aliphatische Seitenketten aufweisen, der Oxydation, so erfolgt die Hinwirkung zunächst am Arsenatom; unter Anlagerung von 1 Atom Sauerstoff wird das entsprechende Arsinoxyd gebildet. Bei fortgesetzter Digestion werden dann auch die aliphatischen Seitenketten angegriffen und zu Carboxyl oxydiert, wodurch Carbonsäuren der Arsinoxyde entstehen. Der letztere Vorgang verläuft stufenweise; durch passende Wahl der Bedingungen kann man daher sowohl erreichen, daß nur ein Teil der Seitenketten oxydiert wird („partielle Oxydation“), als auch daß sämtliche Seitenketten in Carboxyl verwandelt werden („totale Oxydation“). Als Oxydationsmittel dient Kaliumpermanganat, mit dem man die betreffenden Arsine in wässriger Lösung bzw. Suspension digeriert; nach beendeter Reaktion filtriert man vom angeschiedenen Braunstein ab und fällt aus dem — nötigenfalls eingedampften — Filtrat die gebildete Carbonsäure durch Zusatz von Mineralsäure aus. Ein Uebelstand bei der Verwendung des Kaliumpermanganats ist, daß die Reaktionsdauer nicht selten trotz Mindehaltung einer Temperatur von ca. 50—60° eine sehr lange ist (mehrere Wochen). Schneller gelangt man zum Ziel, wenn man, wo angingig, die Oxydation durch Erhitzen mit Salpetersäure (D. 1, 8) im Rohr bewirkt.

Die so erhaltenen Carbonsäuren sind in Wasser im allgemeinen ziemlich wenig löslich; reichlicher lösen sie sich meist in Alkohol, sehr leicht in den Alkalien unter Bildung der entsprechenden wasserlöslichen Salze.

Monocarbonsäuren.

4-Carboxy-phenyl-diäthylarsinoxyd, Diäthylarsinoxydbenzoesäure, $(\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}$. Ueber Derivate dieser Verbindung vgl. S. 200, 201.

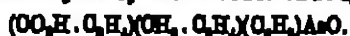
4-Carboxy-triphenylarsinoxyd, Diphenylbenzarsinsäure, $(\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}$.

Diphenyl-p-tolylarsin (10 g) wird mit Kaliumpermanganat (18 g) bei 60° oxydiert (Dauer 4—5 Wochen). Das Filtrat vom Braunstein wird fast neutralisiert, auf die Hälfte konzentriert und von Verunreinigungen abfiltriert; auf Zusatz von Salzsäure fällt die Carbonsäure aus. Kristallinische Krusten (aus Alkohol) vom Sm. 253—254°, unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien, löslich in einem Überschuß von Mineralsäure. Mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung entsteht das entsprechende Sulfid. Leitet man gasförmige Salzsäure in die Alkohollösung, so wird die Carboxylgruppe verestert und gleichzeitig der Oxydsauerstoff gegen 2 Atome

Chlor ausgetauscht; es wird also der Äthylester des 4-Carboxy-triphenylarsindichlorids (s. d.) gebildet.

Diphenylbenzarsäures Barium, $[(C_6H_5)_2AsO(C_6H_4COO)]_2Ba$, weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver. — Silbersalz, $(C_6H_5)_2AsO(C_6H_4COOAg)$, pulverförmiger, leichtempfindlicher Niederschlag [Michaelis, A. 221, 190].

4-Carboxy-4'-methyl-triphenyl-arsinoxyd, Tolyldiphenylarsinoxyd-carbonsäure, Phenyltolylbenzarsäure,



Darstellung durch „partielle Oxydation“ von Phenyl-di-p-tolylarsin (10 g) mit Kaliumpermanganat (12,5) bei 50–60° (Dauer ca. 8 Wochen). Das Reaktionsprodukt ist verunreinigt mit durch totale Oxydation entstandener Dicarbonsäure. Man trennt mittels kaltem, absolutem Alkohol, der nur die Monocarbonsäure löst. Die Substanz schmilzt nicht bis 300°, in Wasser, Äther und Benzol ist sie unlöslich. Mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung entsteht der Äthylester des 4-Carboxy-4'-methyl-triphenyl-arsindichlorids (s. d.).

Das Silbersalz, $(C_6H_5)(C_6H_4)(C_6H_4)AsO(C_6H_4COOAg)$, kristallisiert aus Wasser in feinen, leicht brüchlich werdenden Nadeln aus [M., A. 221, 195].

Dicarbonsäuren.

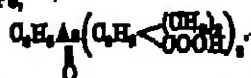
4,4'-Dicarboxy-triphenylarsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-dicarbonsäure, Phenyl-dibenzarsäure, $(CO_2H.C_6H_4)_2(C_6H_5)AsO$.

Phenyl-di-p-tolylarsin (10 g) wird der totalen Oxydation mit Kaliumpermanganat (22 g) unter Zusatz von etwas Kalilauge unterworfen. Die Reaktion beansprucht bei 50–60° 8 Wochen. Das Produkt wird aus Mieszig umkristallisiert und bildet dann ein weißes kristallinisches Pulver, das bis 300° nicht schmilzt, in Wasser, Äther, Chloroform unlöslich ist, sich aber in heißem Alkohol und Mieszig, sowie in Alkalien löst. Mit Salzsäuregas in alkoholischer Suspension entsteht der Diäthylester des 4,4'-Dicarboxy-triphenylarsindichlorids (s. d.).

Saures Bariumsalz, $[C_6H_5AsO(C_6H_4COOH)(C_6H_4COO)]_2Ba$, kleine, weiße, in Wasser leicht lösliche Kristalle. — Silbersalz, $C_6H_5AsO(C_6H_4COOAg)_2$, weißes kristallinisches Pulver. — Kupfersalz, $C_6H_5AsO(C_6H_4COO)_2Cu + H_2O$, schön blaues Pulver, das bei 105° aus Kristallwasser verliert [M., A. 221, 190].

Dicarboxy-dimethyl-triphenylarsinoxyd, Phenyl-ditolyl-arsinoxyddicarbonsäure, $(OH.C_6H_4.CO_2H)_2(C_6H_5)AsO$. Man unterwirft Phenyl-di-(2,4-dimethylphenyl)-arsin der partiellen Oxydation, indem man mit der berechneten Menge Salpetersäure (D. 1,2) im Rohr auf 110–170° erhitzt. Das Produkt bildet, aus Alkohol umkristallisiert, ein schwach gelbgefärbtes Pulver, das bei ca. 195° schmilzt und in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich ist [M., A. 221, 225].

Dicarboxy-tetramethyl-triphenylarsinoxyd, Phenyl-dixylyl-arsinoxyddicarbonsäure,



Man unterwirft Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin der partiellen Oxydation, indem man 2 g des Arsins mit 4,7 g Salpetersäure (D. 1,2) während 12 Stunden im Rohr erhitzt, Handbuch der organischen Arsenverbindungen.

auf 190–190° erhitzt. Das Produkt wird durch mehrfaches Umfällen aus Ammoniaklösung mit Salzsäure und darauffolgendes Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasserzucht gereinigt. Schwach gelb gefärbtes Pulver, das bei 199° schmilzt und in Alkohol sehr leicht, in Wasser, Aether, Benzol etc. nicht löslich ist [M., A. 221, 233].

Tricarbonsäuren.

4,4',4''-Tricarboxy-triphenylarsinhydroxyd, Tribenzarsinsäure, $(\text{OO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})_2$.

Darstellung durch totale Oxydation von Tri-p-tolylarsin mit alkalischer Permanganatlösung. Das Filtrat vom Braunstein wird zunächst konzentriert und darauf durch Salzsäure die Tribenzarsinsäure als voluminöser, weißer Niederschlag gefällt, der zu einem kaum kristallinisch erscheinenden Pulver eintrocknet. Durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man die Säure in kristallinischen Krusten; aus Aether, in dem sie beim Erhitzen etwas löslich ist, scheidet sie sich in kleinen, körnigen Kristallen aus. Beim Erhitzen verliert die Substanz Wasser, ohne zu schmelzen, erst in höherer Temperatur wird sie bei beginnender Zersetzung flüssig. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Arsentribenzoesäure, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_3$ (s. d.).

Tribenzarsinsäures Kalium, $\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK})_3$, kristallinische, leicht wasserlösliche Krusten aus Alkohol. — Calciumsalz, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als flockiger Niederschlag gefällt, der zwischen 1 und 2 Mol. Wasser enthält; nach dem Trocknen bei 180° besitzt er die Zusammensetzung:



Dem Silbersalz scheint die Constitution $(\text{OH}(\text{OAg})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg})_3)$ zuzukommen [Le Costa, A. 202, 23].

Tetra- und Polycarbonsäuren.

2,4,6,4'-Tetracarboxy-triphenylarsinoxyd, Phenylarsinoxyd-diphenyltetracarbonsäure,



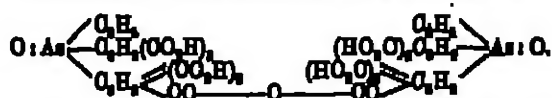
Man unterwirft Phenylid-(2,4-dimethylphenyl)-arsin der totalen Oxydation, indem man mit der berechneten Menge Salpetersäure (D. 1,2) im Rohr auf 110–170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 218°. Die Säure ist in heißem Alkohol wie in heißem Wasser ziemlich leicht löslich; sie veranlaßt bei der Titration vier Moleküle Natrium, ist also vierbasisch [Michaelis, A. 221, 226].

Tetracarboxy-dimethyl-triphenyl-arsinoxyd, Phenyliditolylarsinoxyd-tetracarbonsäure,



Phenylid-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsin (3 g) wird partiell oxydiert, indem man mit Salpetersäure (2,65 g vom spez. Gew. 1,2) im Rohr 19 Stunden auf 190–190° erhitzt. Das Produkt schmilzt bei 218° [M., A. 221, 223].

Anhydrid des 2,4,5,6,4',5'-Hexacarboxy-triphenyl-arsinoxyds
(der Phenyl-arsinoxyd-diphenylhexacarbonsäure),



Man unterwirft Phenyl-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-arsin der totalen Oxydation, indem man je 2 g mit 16 g Salpetersäure (D. 1,9) im Rohr 18 Stunden auf 110—120° erhitzt. Die in weißen, harten Kristallen abgeschiedene Säure wird mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sm. 275°. Die obige Konstitutionsformel wird wahrscheinlich gemacht durch die Zusammensetzung des Silber-salzes, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{As}_2\text{Ag}_2$, sowie des Äthylesters. Dieser, durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure erhalten, kristallisiert in seidglänzenden Nadeln vom Sm. 198°, die chlorfrei sind und sich in verdünntem Alkali nur bei längerem Erhitzen oder Stehen lösen. Die Zusammensetzung entspricht der eines Dekäthylesters des oben formulierten Anhydrids [M., A. 581, 284—285].

e) Tertiäre Arsenoxyde mit komplizierterem Ringsystem.

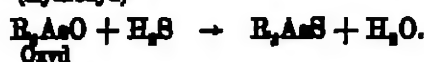
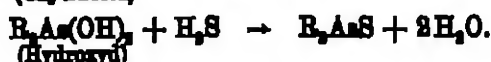
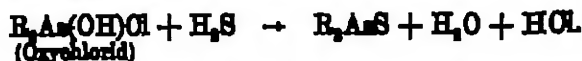
Tricampfer-arsinhydroxyd, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})_3\text{As}(\text{OH})_2$. Bei der Einwirkung von Arsenchlorid auf Natriumcampfer in Toluol entsteht Dicampferarsinsäure (s. d.), daneben Tricampferarsinhydroxyd. Man extrahiert mit wässriger Natronlauge und füllt mit Mineralsäure. Der Niederschlag wird mehrmals mit wenig Benzol angezogen, wobei Dicampferarsinsäure zurückbleibt. Die Extrakte liefern schließlich noch eine kleine Menge dieser sekundären Verbindung. Die braune Mutterlauge wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und zur Kristallisation eingeengt (Thierkohle). Die Kristalle sind dicampferarsinsaures Natrium; aus dem Filtrat fällt Säure die rohe tertiäre Verbindung, die durch Wiederholung des Extrahierens mit Benzol und der Behandlung mit Natronlauge weiter gereinigt wird. Es resultiert schließlich eine braune, amorphe Masse, die bei 110° erweicht und unscharf bei ca. 180° schmilzt. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig. In Natronlauge löst sie sich unter Bildung eines leicht kleeblättrigen Salzes auf. Das Silbersalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})_3\text{As}(\text{OAg})_2$, wird durch Fällen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als grauweißer Niederschlag erhalten. Erhitzt man Tricampferarsinhydroxyd mit überschüssiger, wässriger Natronlauge auf 180—140°, so wird es in Campfer und Arsensäure gespalten [Morgan, Micklethwait, Soc. 95, 1476].

4. Tertiäre Arsinsulfide.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Tertiäre Arsinsulfide, R_3AsS , können aus den tertiären Arsenen durch Einwirkung von Schwefel erhalten werden, indem man

die Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel erhitzt oder auch zusammenschmilzt; bisweilen führt auch Digerieren des Arsins mit (mehrfach) Schwefelammonium zum Ziel. Andererseits kann man auch von den tertiären Arsinverbindungen mit fünfwertigem Arsen ausgehen; behandelt man diese nämlich in einem Lösungsmittel (meist Alkohol) mit Schwefelwasserstoff (oder auch Schwefelammonium), so werden ebenfalls Sulfide gebildet:



Welches Verfahren einschlägig ist, läßt sich nur von Fall zu Fall entscheiden. Es sei bemerkt, daß von gewissen Arsinverbindungen die entsprechenden Sulfide in keiner Weise erhalten werden konnten [vgl. Michaelis, A. 321, 225, 229, 240, 242, 246].

Triphenylarsinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$, bildet sich bei längerem Kochen von Triphenylarsin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder leichter beim Verschmelzen der Komponenten als gelblichweiße, kristallinische Masse, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Dieses Produkt enthält jedoch, selbst wenn man es mit kaltem Äther nachwäscht, meist noch unverändertes Arsin. Reines Sulfid wird erhalten, wenn man Triphenylarsindichlorid mit gelbem Schwefelammonium kocht, nach vollzogener Umsetzung mit verdünnter Salzsäure füllt und den ausgewaschenen Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Es resultieren so feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 162° schmelzen [La Coste, Michaelis, A. 201, 244]. Auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Triphenylarsinhydroxyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak, führt zu einem reinen Sulfid [Philips, B. 19, 1089]. Triphenylarsinsulfid ist nicht löslich in Wasser, Äther, Schwefelalkalien, Säuren; in kaltem Alkohol löst es sich nur schwer, in siedendem sehr leicht.

Diphenyl-4-methylphenyl-arsinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{AsS}$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydroxydes erhalten und bildet, aus heißem Alkohol umkristallisiert, eine weiße, körnig-kristallinische Masse vom Sm. 125° [Michaelis, A. 321, 186].

Phenyldi-(4-methylphenyl)-arsinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2\text{AsS}$, entsteht nur schwierig durch Vereinigung des entsprechenden Arsins mit Schwefel, dagegen sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Phenyldi-p-tetyl-arsinoxid. Beim Verdünnen des Alkohols bleibt das Sulfid kristallinisch zurück und wird durch nochmaliges Kristallisieren aus Alkohol gereinigt. Sm. 144° [M., A. 321, 185].

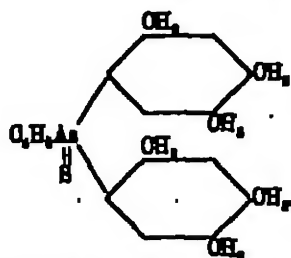
Tri-(4-methylphenyl)-arsinsulfid, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsS}$. Durch Einwirkung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Tri-p-tolylarsin ist dieses Sulfid nicht rein zu erhalten. Man stellt es am besten dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung des Oxychlorides. Glimmende Hüttchen aus verdünntem Alkohol, die bei $170\text{--}171^\circ$ schmelzen [M., A. 221, 204].

Tri-(3-methylphenyl)-arsinsulfid, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsS}$. Darstellung aus dem Tri-m-tolylarsin und Schwefel unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem. Schöne, silberglänzende Nadeln vom Sm. 186° [M., A. 221, 218].

Tribenzyl-arsinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{AsS}$, entsteht als amorpher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Tribenzyl-arsinnoxid, oder als schwarzes, fein kristallines Pulver, wenn man entsprechende Mengen Arsin und Schwefel längere Zeit in Mischungslösung erhitzt. Durch Umkristallisieren aus viel kochendem Mieswig erhält man das Sulfid in durchsichtigen, prismatischen Kristallen des rhombischen Systems. Sie schmelzen bei $212\text{--}214^\circ$ [M., Pictow, A. 223, 78].

Tri-(2,4-dimethylphenyl)-arsinsulfid, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{AsS}$. Darstellung aus dem entsprechenden Arsin und Schwefel. Seidenglänzende Prismen vom Sm. 145° [M., A. 221, 221].

Phenyl-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-arsinsulfid,



Diese Verbindung wird ausschließlich durch Erhitzen des entsprechenden Arsins mit alkoholischem Ammoniumsulfid im Rohr auf 110° erhalten. Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol und Äther-Alkohol resultieren durchsichtige Kriställchen vom Sm. 125° [M., A. 221, 222].

Tri-(4-äthylphenyl)-arsinsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsS}$, schmilzt bei 122° [M., A. 221, 227].

Tri-(4-isopropylphenyl)-arsinsulfid, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4]_3\text{AsS}$, kann nicht durch Einwirkung von Schwefel auf das Arsin in Schwefelkohlenstoff gewonnen werden, bildet sich aber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung des Oxydes und scheidet sich beim Erhitzen in weißen, seidenglänzenden Kristallen aus. Dieselben schmelzen nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei $149,5^\circ$ [M., A. 221, 227].

Tri-(3-naphthyl)-arsinsulfid, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{AsS}$. Man leitet Schwefelwasserstoff in die stark verdünnte alkoholische Lösung von Tri-3-naphthylarsindibromid²⁾. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Sulfid in sehr

²⁾ Bemerkenswert ist, daß unter gleichen Umständen in der Reihe des Tri-α-naphthyl-arsins weder aus dem Bromid noch aus dem Hydroxyd ein Sulfid entsteht; vielmehr tritt durch den Schwefelwasserstoff Reduktion zum Arsin ein:



[M., A. 221, 246].

kleinen Täfelchen ab, die bei 169° schmelzen. Wird durch Erhitzen mit Quecksilber in Benzollösung unter Bildung von Schwefelquecksilber zu Tri- β -naphthylarsin entschwefelt [M., A. 281, 247].

Tri-(4-phenylbenzol-)arsinsulfid, Tri-(biphenyl-)arsinsulfid, $(C_6H_5)_3AsS$, Darstellung aus dem entsprechenden Oxyd, dem Halogenarsin oder Oxyhalogeniden mittels Schwefelwasserstoff in Alkohollösung. Kristalle aus Benzol vom Sm. 226° [Lettermann, Diss., Rostock 1911, S. 96].

b) Tertiäre Arsinsulfide mit substituierbaren Kohlenwasserstoffresten.

Die hierher gehörigen Verbindungen werden im allgemeinen nach den gleichen Reaktionen erhalten, wie die vorherbeschriebenen Sulfide mit Kohlenwasserstoffresten.

Tri-amino-4,4',4''-trimethylphenyl-arsinsulfid, $[NH_2.C_6H_3(CH_3)_3]_3AsS$. Man leitet in die alkoholische Lösung des Triamino-tri-p-tolyarsins zunächst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, worauf noch einige Zeit unter Rückfluß eingeht wird. Beim Stehen scheidet sich dann das Sulfid, verunreinigt mit Schwefel aus, von dem es durch Auswaschen mit heißem Alkohol und Schwefelkohlenstoff befreit wird. Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln nicht löslich, löst sich jedoch als Base in den meisten verdünnten Säuren. Versetzt man eine solche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt nach einiger Zeit das Sulfat, $8H_2SO_4 \cdot [(NH_2)_3C_6H_3(CH_3)_3]_3AsS$, als weißer Niederschlag aus; das Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure [Michaelis, A. 281, 214].

4-Carboxyphenyl-diäthylarsinsulfid, Diäthylarsinsulfid-benzoesäure, $(C_2H_5)_2(C_6H_4.CO_2H)AsS$, fällt in weißen Nadeln aus, wenn man in die wässrige Lösung von 4-Carboxyphenyl-diäthylarsin-oxychlorid Schwefelwasserstoff einleitet. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser bildet das Sulfid bis 2 cm lange, farblose, durchsichtige Nadeln vom Sm. 184° [M., A. 280, 206].

4-Carboxy-triphenylarsinsulfid, Diphenylsulfobenzoesäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_4.CO_2H)AsS$. Die Verbindung scheidet sich beim Erhitzen von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Carboxy-triphenylarsin-oxyds zunächst in öligen Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit zu schönen, weißen Kristallen erstarrten. Sm. 178° [M., A. 281, 192].

IV. Die quartären Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Zu den quartären Arsoniumhalogeniden der aromatischen Reihe gelangt man durch Einwirkung von Halogenalkyl (meist Jodalkyl) auf die fettaromatischen bzw. rein aromatischen tertiären Arsine ⁷⁾:

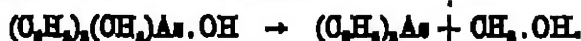


[Ar = aromatisches, R', R'' = aromatisches oder aliphatisches, Al = aliphatisches Radikal, Hlg = Halogen].

⁷⁾ Einige Arsoniumverbindungen sind auch durch Behandlung des primären Phenylarsins, $C_6H_5AsH_2$, mit Halogenalkyl erhalten worden. Vgl. Dehn, An. 82, 152.

Die Reaktion vollzieht sich in gewissen Fällen schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, häufig muß man aber einige Zeit (im geschlossenen Rohr) im Wasserbade erhitzen, bisweilen auch höhere Wärmegrade anwenden. Dabei hängt die Leichtigkeit der Vereinigung sowohl von der Art des angewandten Halogenalkyls als auch von der Natur des betreffenden Arsins ab. Jodmethyl reagiert am leichtesten. Mit Jodäthyl vereinigen sich einige wenige Arsine schon gar nicht mehr, die Mehrzahl jedenfalls schwieriger als mit Jodmethyl, während eine dritte Gruppe noch mit Jodpropyl, Jodallyl, Benzylchlorid usw. reagiert.

Wenn Einwirkung stattfindet, resultiert schließlich eine feste, kristallinische Masse des betreffenden Arsoniumhalogenids, welches eventuell nach vorausgegangener Entfernung von überschüssigem Halogenalkyl durch Umkristallisieren gereinigt wird. Die Arsoniumjodide lösen sich im allgemeinen in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, und kristallisieren gut. Erhitzt man sie im Kohlensäurestrom auf höhere Temperatur, so werden sie rückwärts gespaltet in ein tertiäres Arsin und Jodalkyl. Durch Umsetzung mit Silbersalzen kann man aus den Jodiden andere Salze der Arsoniumbasen darstellen. Die Basen selbst gewinnt man durch Behandlung der Halogenide (meist der Jodide) in wässriger oder alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd. Im Filtrat vom Halogensilber befinden sich dann die entsprechenden Arsoniumhydroxyde, $(\text{ArR}'\text{R}''\text{A})\text{As.OH}$. Diese reagieren stark alkalisch und stehen an der Luft energisch Kohlensäure an; manche kristallisieren, andere sind bisher nur in Form von Syrupen bekannt. In der Hitze zerfallen sie in tertiäres Arsin und z. B. Methylalkohol (bei Anwesenheit einer Methylgruppe):



Durch Einwirkung von Säuren auf die Hydroxyde lassen sich beliebige Salze der Arsoniumbasen darstellen. So erhält man z. B. durch Neutralisieren mit Salzsäure die Chloride. Diese kristallisieren nicht immer gut, vereinigen sich jedoch mit Platinchlorid zu wohlcharakterisierten, normal zusammengesetzten Chloroplatinaten, $[(\text{ArR}'\text{R}''\text{A})\text{As}]_2\text{PtCl}_6$.

Asymmetrische Arsoniumverbindungen, also solche, in denen das Arsenatom mit fünf verschiedenen Radikalen verbunden ist, sind bekannt. Sie haben sich aber, entsprechend dem Verhalten der Phosphoniumverbindungen, nicht in die optisch aktiven Komponenten zerlegen lassen. Die Salze mit optisch aktiven Säuren zeigten vielmehr ein molekulares Drehungsvermögen, das praktisch dem des Säureions gleich war [Winmill, Soc. 101, 718 bis 725].

Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}$. Darstellung durch Hinwirkung von Jodmethyl auf Phenyl-dimethylarsin und Umkristallisieren aus schwach alkalischer, alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln vom Sm. 244° , die ziemlich leicht löslich sind in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Äther. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom tritt Spaltung in Jodmethyl und Phenyl-dimethylarsin ein [Michaëlis, Link, A. 207, 205]. Nimmt man jedoch das Erhitzen im geschlossenen Gefäß vor, so wird selbst nach 10stündigem Digestieren bei 400° die unveränderte Verbindung zurück erhalten [Winmill Soc. 101, 719; als Sm. wird in dieser Arbeit 248° angegeben]. Nach Dehn [Am. 83, 152] entsteht Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid auch durch Erhitzen von Phenylarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$, mit überschüssigem Jodmethyl.

Trimethyl-phenyl-arsoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}$, wird in Lösung erhalten, wenn man die durch Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd erhaltene Base mit Salzsäure neutralisiert. Verdunstet man die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid, so fällt das Chloroplatinat, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, als gelber, krüger Niederschlag aus. Derselbe löst sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten in schwach, roten Lamellen wieder aus, die bei 219° unter Zersetzung schmelzen [M., L. A. 207, 206].

Methyl-dimethyl-phenyl-arsoniumjodid, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}$, entsteht durch Vereinigung von Jodmethyl mit Phenyl-dimethylarsin bei gewöhnlicher Temperatur und kristallisiert aus Alkohol-Äther in Prismen vom Sm. 122° . Das entsprechende Chlorid bildet ein Öl; dagegen kristallisiert das Chloroplatinat leicht aus wässriger Lösung und schmilzt bei 190° [M., A. 208, 206].

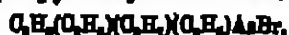
Triäthyl-phenyl-arsoniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}$. Jodmethyl verknüpft sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leicht beim Erhitzen im Rohr auf 100° , mit Phenyl-dimethylarsin zu festem Arsoniumjodid, das aus Wasser in dicken Nadeln von intensiv bitterem Geschmack kristallisiert. Sm. $112-115^\circ$. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom erfolgt Rückwärtsreaktion in Phenyl-dimethylarsin und Jodäthyl [La Coste, M., A. 201, 212]. Das Jodid wird auch erhalten durch Erhitzen von Phenylarsin mit überschüssigem Jodäthyl auf 190° [Dehn, Am. 83, 152].

Triäthyl-phenyl-arsoniumjodid-dichlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}_2\text{Cl}_2$, scheidet sich beim Erhitzen von Chlor in die Eisessiglösung des Jodids zunächst als dunkles Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt und in glänzende, dunkelgelbe Kristalle vom Sm. 79° übergeht [M., A. 208, 206]. — Triäthyl-phenyl-arsoniumhydroxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{As.OH}$, entsteht durch Umsetzen der Jodide in wässriger Lösung mit Silberoxyd und wird durch Eindampfen des Filtrates vom Jodsilber als Syrup erhalten, der stark alkalisch reagiert [La Coste, M., A. 201, 214]. — Triäthyl-phenyl-arsoniumchlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}$. Man setzt das Jodid mit frisch gefälltem Chlorid Silber an oder, was vorzuziehen, man neutralisiert die wässrige Lösung des vorherbeschriebenen Hydroxyds mit Salzsäure. Das Chlorid konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Mit Platinchlorid liefert es einen aus goldgelben Kristallnadeln bestehenden Niederschlag des Chloroplatinats,



[loc. cit.]

Phenyl-äthyl-n-propyl-allyl-arsoniumbromid,



wird durch ca. 24stündiges Digestieren von Phenyl-äthyl-n-propylarsin mit Allylbromid erhalten. Kristallisiert aus Aceton in farblosen Tafeln, die bei 86° schmelzen. Das entsprechende d-α-Bromsphenyl-σ-sulfonat



kristallisiert leicht aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 128°; sein molekulares Drehungsvermögen ist praktisch gleich demjenigen des Stävudins [Winmill, Soc. 161, 722].

Trisämyl-phenyl-arsoniumjodid, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}$, wurde durch Einwirkung von Isämyljodid auf Phenylarsin erhalten. Weiße Kristalle, Sm. 168° [Dehn, Am. 22, 159].

Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid, $(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsJ}$. Jodmethyl wirkt schon in der Kälte lebhaft auf Diphenyl-methylarsin ein; zur Vollendung der Reaktion genügt gelindes Erwärmen. Die erstarrte, kristallinische Masse wird in Alkohol gelöst und durch Absaugensatz zur Kristallisation gebracht. Weiße, spießige Kristalle vom bitterem Geschmack, schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, von ähnlicher Löslichkeit in Alkohol, unlöslich in Äther; Sm. 190°. Beim Erhitzen im Kohlenstromeum erfolgt Spaltung in Jodmethyl und Diphenyl-methylarsin [Michaelis, Link, A. 207, 204]. — Dimethyl-diphenyl-arsoniumchlorid, $(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$. Man stellt aus dem Jodid mittels Silberoxyd eine Lösung der Base her und neutralisiert mit Salzsäure. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt das Chloroplatinat $[(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]_2\text{PtCl}_6$ als gelber, flockiger Niederschlag, der sich beim gelindem Erwärmen leicht auflöst und beim Erhitzen in flachen, roten, gelben Nadeln wieder herauskommt; Sm. 219° unter Zersetzung [M., L., A. 207, 206].

Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumjodid, $(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AsJ}$. Entsteht bei Wasserbadtemperatur sowohl durch Verknüpfung von Diphenyl-äthylarsin mit Jodmethyl, als auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diphenyl-methylarsin⁷⁾. Kristalle des rhomboischen Systems vom bitterem Geschmack, Sm. 170°. Beim Erhitzen in einer Kohlenstromeumosphäre erfolgt Spaltung in Diphenyl-methylarsin und Jodäthyl [M., L., A. 207, 196 u. 200]. — Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumhydroxyd, $(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{As} \cdot \text{OH}$. Darstellung durch Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd und Eindampfen des Filtrats vom Jodsilber; syrupdicke Flüssigkeit vom bitterem Geschmack, reagiert stark alkalisch und zieht an der Luft begierig Kohlenstrome an [M., L., A. 207, 198 u. 203]. — Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumchlorid resultiert durch Neutralisation der vorherbeschriebenen Base mit Salzsäure. Das Chloroplatinat, $[(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, bildet gelbrote bis rote Kristallnadeln und schmilzt bei 214° unter Zersetzung [M., L., A. 207, 198 u. 203]. — Methyl-äthyl-diphenyl-arsoniumpikrat,



aus dem Hydroxyd mit wässriger Pikrinsäurelösung dargestellt, kristallisiert in dünnen, gelben Nadeln, die bei 95° schmelzen [M., L., A. 207, 199 u. 203].

Diäthyl-diphenyl-arsoniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsJ}$. Man erwärmt Diphenyl-äthylarsin mit Jodäthyl im Rohr auf 100°. Weiße, flache Nadeln aus heißem Wasser, die bei 164° schmelzen [La Coste, M., A. 201, 225]. — Diäthyl-diphenyl-arsoniumchlorid. Eine Lösung entsteht durch Neutralisieren der aus dem Jodid

⁷⁾ In der Thatache, daß auf beiden Wegen die nämliche Substanz erhalten wird, liegt ein Beweis für die Fünfwerthigkeit des Arsens in den Arsoniumverbindungen (vgl. loc. cit.).

mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten Base mit Salzsäure; aus dieser Flüssigkeit fällt Platinchlorid das Chloroplatinat, $[(C_6H_5)_3(C_6H_5)_2As]_2PtCl_6$, als gelben Niederschlag [La Coste, M., A. 221, 226].

Methyl-triphenyl-arsoniumjodid, $(CH_3)(C_6H_5)_3AsJ$. Man erwärmt Triphenylarsin mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluß, bis die ganze Masse fest geworden ist. Gelblich gefärbte Blättchen aus Alkohol, feine, weiße, federförmig gruppierte Nadeln aus Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser, nicht in kaltem Wasser und in Äther; Sm. 176° [Michaëlis, A. 221, 166]. — Methyl-triphenyl-arsoniumjodid-dichlorid, $(CH_3)(C_6H_5)_3AsJ_2Cl_2$, scheidet sich als gelbe, kristallinische Masse ab, wenn man in die wässrige Lösung des Jodids Chlor einleitet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man intensiv gelbe Blättchen vom Sm. 144° . Die Substanz entsteht auch durch Einwirkung von Natriumhypochlorid und Salzsäure auf das Arsoniumjodid oder aus dem Chlorid mit Chlorjod [M., A. 221, 167].

Methyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.OH$. Man substituirt das Jodid, am besten in alkoholischer Lösung, mit frischem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die Base scheidet sich dann in durchsichtigen, lang prismatischen Kristallen ab, die bei $125-130^\circ$ schmelzen. Bei längerem Erwärmen auf 100° zerfällt die Verbindung in Triphenylarsin und Methylalkohol:



Löst man die Lösung des Hydroxydes an der Luft verdunsten, so zieht die Base anorg. Kohlensäure an und es hinterbleiben große wasserhelle Tafeln des Bicarbenates, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.HCO_3 + H_2O$ [M., A. 221, 167—168]. — Methyl-triphenyl-arsoniumchlorid, $(CH_3)(C_6H_5)_3AsCl$, wird entweder durch Neutralisieren einer Lösung des Hydroxydes mit Salzsäure oder durch Umsetzung des Jodides mit Chloroform erhalten. Weiße Nadeln aus Alkohol-Äther, die bei 121° schmelzen. Das Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_6H_5)_3As]_2PtCl_6$, kristallisiert aus salzsaurehaltigem Alkohol in gelbroten Nadeln vom Sm. $224-225^\circ$ [M., A. 221, 168—169]. — Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.NO_3$, durch Eindampfen der Base mit Salpetersäure erhalten, kristallisiert aus Alkohol-Äther in langen Nadeln [M., A. 221, 169].

Äthyl-triphenylarsoniumjodid, $(C_2H_5)(C_6H_5)_3AsJ$. Man substituirt Triphenylarsin mit Jodäthyl längere Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Die Reaktion geht langsamer und weniger vollständig vor sich als bei Anwendung von Jodmethyl. Feine, glänzende Kristallnadelchen als Alkohol-Äther, Sm. 158° [M., A. 221, 170]. — Äthyl-triphenyl-arsoniumchlorid vereinigt sich mit Platinchlorid zu dem gut kristallisierenden Chloroplatinat, $[(C_2H_5)(C_6H_5)_3As]_2PtCl_6$, das bei 221° schmilzt [M., A. 221, 170].

Weitere, homologe Arsoniumverbindungen siehe Tabelle 19, S. 220—225.

b) Quartäre Arsoniumverbindungen mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

a) Halogenierte Arsoniumverbindungen.

Löst man Methyljodid auf ein tertiäres Arsin einwirken, so entsteht ein quartäres Arsoniumjodid, das in der Methylgruppe monojodiert ist:



[Ar = aromatisches, R'R'' = aromatisches oder aliphatisches Radikal].

Jodmethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumjodid, $(\text{CH}_3\text{J})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}$. Die Verbindung von Methyljodid mit Phenyl-diäthylarsin erfolgt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Man wäscht die beim Erhitzen kristallinisch erstarrte Masse mit wasserfreiem Äther und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um. Nadeln vom Sm. 178° [Michaelis, A. 280, 297].

Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodid, $(\text{CH}_3\text{J})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsJ}$. Darstellung durch Verbindung von Triphenylarsin (15 g) mit Methyljodid (17 g) bei 180° . Silberglänzende, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Sm. 237° . Beim Erhitzen mit Chloräther (in alkoholischer Lösung) wird nur das am Arsen haftende Jod in Reaktion gezogen und durch Chlor ersetzt, während mit Silberoxyd beide Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt werden. — Mit Chlor in heißer Essigsäurelösung entsteht Chlormethyl-triphenylarsonium-jodid-dichlorid, $(\text{CH}_3\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsJ}_2\text{Cl}_2$, das aus Alkohol in intensiv gelben Kristallen vom Sm. 183° erhalten wird. Heiße Natriumlösung spaltet diesen Körper in Triphenylarsinhydroxyd und eine chloroformartige Substanz $(\text{CHCl}_2)_2$. — Jodmethyl-triphenylarsonium-chlorid, $(\text{CH}_3\text{J})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}$,

aus dem Jodid mit Chloräther dargestellt, kristallisiert aus Alkohol-Äther in glänzenden Nadeln vom Sm. 208° [M., A. 281, 171–172].

Jodmethyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumjodid, $(\text{CH}_3\text{J})(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsJ}$. Darstellung aus Methyljodid und Tri-*p*-tolylarsin. Wasmuschelle Kristalle aus Alkohol vom Sm. 215° [M., A. 281, 206].

β , γ -Dibrompropyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid,



kann durch Anlagerung von Brom an Allyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid erhalten werden. Schmilzt bei 112° [M., A. 281, 206].

Dimethyl-phenyl-*n*-chlorbensyl-arsoniumchlorid,



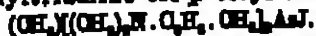
bildet sich beim Erwärmen von Phenyl-dimethylarsin mit überschüssigem Benzalchlorid. Löst man das Produkt in Wasser, so wird das *n*-ständige Chloratom durch Hydroxyl ersetzt [Holle, B. 26, 1521].

6) Arsoniumverbindungen mit Nitrogruppen.

Methyl-trinitrotriphenyl-arsoniumnitrat, $\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsNO}_3$, wird erhalten, wenn man Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat oder -chlorid der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure unterwirft. Gelbes Pulver vom Sm. 194° , unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und in Essig; verpufft bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung [Michaelis, A. 281, 169].

7) Arsoniumverbindungen mit Aminogruppen.

Methyl-hexamethyltri-amino-tri-*p*-tolyl-arsoniumjodid,



Man stellt es dar durch Erhitzen von Triamino-tri-*p*-tolylarsin mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluß. Es bildet ein weißes Pulver und schmilzt umher bei 185° . Eine Spaltung des Jodids bzw. des entsprechenden Hydroxyds in tertiäre Amine (Hexamethyl-triamino-tri-*p*-tolylarsin) und Jodmethyl bzw. Methylalkohol läßt sich nicht beobachten [Michaelis, A. 281, 215].

8) Arsoniumverbindungen mit Oxygruppen.

Oxymethyl-triphenyl-arsonium-hydroxyd, $(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As.OH}$. Man erhält eine Lösung von Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodid mit Silber-

Homologe Arenachinverbindungen.
Tabelle 19.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Eigenschaften	Literaturangaben
Trimethyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsJ}$ -chlorophanes	— 223°	Aus p-Tolyl-dimethylanilin und Jodmethyli	Breite, flache Tafeln aus Wasser	Michaëlis, A. 220, 204
Methyl-dimethyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$	220°	Durch Erhitzen von p-Tolyl-dimethylanilin mit Jodmethyli	Kleine farblose Kristalle blättrig	M., A. 220, 206
Trimethyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsJ}$ -chlorophanes	220° 210°	Aus p-Tolyl-dimethylanilin und Jodmethyli	Prismatische Kristalle aus Wasser von bitterem Geschmack	Emmels
Methyl-dimethyl-p-phenyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$ -chlorophanes	120—121° (143°) 214°	Aus Äthyl-phenyl-p-tolyl- arenachin und Jodmethyli bei gewöhnlicher Temperatur	Weisse, glatte, monokline Kristalle	M., A. 221, 123
Dimethyl-phenyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$	145°	Aus Äthyl-phenyl-p-tolyl- arenachin und Jodethyli beim Erhitzen im Wasserbade	Longe, spießförmige Nadeln	M., A. 221, 129
Methyl-dimethyl-p-phenyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$ -chlorophanes	128° 200°	Aus Diphenyl-p-tolyl-arenachin und Jodmethyli durch Kochen unter Rückfluß	Kristalle, an Drogen vereinigt	M., A. 221, 129
Äthyl-dimethyl-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$ -chlorophanes	Oil 220°	Aus Diphenyl-p-tolyl-arenachin und Jodethyli	—	Emmels, B. 190
Methyl-phenyl-di-p-tolyl-arenachiniodid $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsJ}$ -chlorophanes	84° 223°	Aus Phenyl-di-p-tolyl-arenachin und Jodethyli am Rückflußstiller	Nadeln, färben sich am Licht leicht gelb	Emmels, B. 195

Aethyl-p-phenyl-p-tolyl-arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₄)(C ₆ H ₄) ₂ AsJ	185°	Aus Diphenyl-p-tolylarsin und Jodäthyl	Sehr leicht als leicht löslich aus	"	S. 193
Methyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid (CH ₃)(C ₆ H ₄) ₃ AsJ -chlorophyllat	161° Ölig	Aus Tri-m-tolylarsin und Jodäthyl beim Erwärmen im Wasserbade	Rhomboisches Prismen oder Tafeln	"	S. 218
Aethyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₄) ₃ AsJ	180°	—	Färblose Kristalle aus verdünntem Alkohol	"	S. 219
n-Propyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid (C ₃ H ₇)(C ₆ H ₄) ₃ AsJ	149°	Aus Tri-m-tolylarsin und n-Propyljodid bei gewöhnlicher Temperatur	Nadeln aus verdünntem Alkohol	Ebenfalls	
Isopropyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid	168°	Analog der n-Propylverbindung	—	"	S. 220
Methyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid (CH ₃)(C ₆ H ₄) ₃ AsJ -jodäthylat -chlorophyllat	179° 148° 97° —	Aus Tri-p-tolylarsin und Jodäthyl im Rückflusskühler	—	"	S. 204
Aethyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₄) ₃ AsJ	185°	Aus Tri-p-tolylarsin und Jodäthyl	Färbloses Nadelchen aus Wasser	Ebenfalls, S. 205	
Äthyl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₄) ₃ AsBr	88°	Durch Erhitzen von Tri-p-tolylarsin mit Äthylbromid	Große Prismen aus Wasser	Ebenfalls	
Äthyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₄) ₃ AsJ -chlorophyllat	141° Öl 200°	Durch Umsetzung des Bromids mit Jodäthyl	Prismen aus verdünntem Alkohol	Ebenfalls, S. 207	
Methyl-n-propyl-p-phenyl-benzyl-arsoniumjodid (CH ₃)(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)AsJ	185°	Aus Phenyläthylpropylarsin und Benzyljodid bei 40–50°	Kristalle aus Badegut	Winmill, Soc. 161, 791	

*) Die allmähliche Lösung zeigt sehr rasche Drehung der Polarisationsebene.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Eigenschaften	Literaturangaben
Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid (CH ₃)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	100°	Aus Phenyl-methyl-äthyl-jodmethyl und Benzyljodid bei mäßigem Erhitzen	Kristalle aus Aceton + Alkohol	Winnill, Soc. 161, 794
-d-m-bromarsinphenyl-äthyljodid	168°	—	—	—
Äthyl-phenyl-p-äthyl-benzyl-arsoniumjodid (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	130° nicht schmelzend	—	Rhomboische Kristalle	Michaëlis, A. 281, 100
Tri-m-äthyl-benzyl-arsoniumchlorid (C ₂ H ₅) ₃ (C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	108°	Aus Tri-m-äthylarsin und Benzylchlorid bei 80—100°	Kristalle, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser	Ehrensa, S. 230
Methyl-äthyl-benzyl-arsoniumjodid (CH ₃)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	149° 201° 178°	Aus Tri-benzylarsin und Jodmethyl im Rohr bei 100°	Feine Kristalle oder rhombische Kristalle	Michaëlis, Pastow, A. 268, 74
Äthyl-äthyl-benzyl-arsoniumjodid (C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	148°	Aus Tri-benzylarsin und Jodäthyl im Wasserbade	Weisse Fällungen aus Wasser	Ehrensa, S. 77
n-Propyl-äthyl-benzyl-arsoniumjodid (C ₃ H ₇)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	145—146°	Aus Tri-benzylarsin und n-Propyljodid bei 100°	Tafelförmige Kristalle	Ehrensa
Isopropyl-äthyl-benzyl-arsoniumjodid	149°	Analog mittels Isopropyljodid	Kristalle aus Alkohol	—
Isopropyl-äthyl-benzyl-arsoniumjodid (C ₃ H ₇)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)AsJ	146°	Aus Tri-benzylarsin und Isopropyljodid im Rohr	Mikroscopische Kristalle	Ehrensa, S. 78

Tetrabenzyl-arseniumbromid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₄ AsBr + H ₂ O -chloroform -chloroform Verb. mit HgCl ₂	160° 168° ca. 180° 178°	Aus Tribenzylarsin und Benzyljodid bei 170 bis 178°. Aus der Base mit Salzsäure	Triflüsse Kristalle	Michaelis, Pastow, A. 283, S. 78, 79 Mannheim, A. 341, 206 ff., 225, 226 Partheil, A. 341, 206 Gronover, A. 347, 148 ff.
Tetrabenzyl-arseniumjodid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₄ AsJ	168°	Aus dem Chlorid mit HJ, aus der Base mit HJ. Durch Uebersättigen von Tribenzylarsin- oxyd mit HJ und Phosphor	Dicke Flocken oder feine Nadeln	Michaelis, Pastow, A. 283, S. 79 Mannheim, A. 341, 206
Tetrabenzyl-arseniumjodid-quecksilber- salz (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₄ AsJ, HgJ ₂	168°	Aus dem Kumpenarsen- Arseniumsalz, As ₂ Hg ₂ mit Benzyljodid (bei 100°)	Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Aether, Alkohol	Mannheim, A. 341, 207 A. 341, 208 Partheil, A. 347, 148
Tetrabenzyl-arsenium-trijodid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₄ AsJ ₃	149–150°	Aus dem Arseniumjodid und Jod in Alkohol	Rote Nadeln aus Alkohol	Michaelis, Pastow, A. 283, 81
Tetrabenzyl-arsenium-bromid (C ₆ H ₅ .CH ₂) ₄ AsBr + H ₂ O	178°	Aus dem Chlorid mit Benzol, aus dem Hydrazid mit HBr	Verflüchtete Nadeln	Ebenso, S. 80
Methylphenyl-(3,4-dimethylphenyl)- arseniumjodid (CH ₃ .C ₆ H ₄ .N(C ₆ H ₄) ₂ AsJ -hydrazid	154° 158°	Aus Phenyl-(3,4-dimethyl- phenyl)-arsin und Jod- methyl	Glasmasse, weiße Kristalle	Michaelis, A. 341, 225
Äthylphenyl-(3,4-dimethylphenyl)- arseniumjodid (C ₂ H ₅ .C ₆ H ₄ .N(C ₆ H ₄) ₂ AsJ	167°	Aus Phenyl-(3,4-dimethyl- phenyl)-arsin und Jodmethyl	—	Ebenso

7 Vgl. Mann S. 80, „Hexamethyl-arseniumverbindungen“.

Name und Formel	Sm.	Bildungsweise	Eigenschaften	Literaturangaben
Methyl-2,4-dimethylphenyl- arseniodid (CH_3NO_2) ₂ AsJ -chlorophenyl	170° — 245°	Aus Tri-2,4-dimethyl- phenyl-arsin und Jod- methyl	Große, glänzende Kristalle	Nichols, A. 231, 231
Methyl-2,4,6-trimethylphenyl- arseniodid (CH_3NO_2) ₂ AsJ -chlorophenyl	170° 250°	Aus Tri-2,4,6-trimethyl- phenyl-arsin und Jod- methyl	Tafelförmige Kristalle	Kenzie, S. 232
Methyl-phenyl-2,4,6-trimethylphenyl- arseniodid (CH_3NO_2) ₂ (C_6H_5)AsJ -chlorophenyl	170° 151° 198° 253,5°	Aus Phenyl-2,4,6-trimethyl- phenyl-arsin und Jod- methyl	—	" S. 232
Aethyl-phenyl-2,4,6-trimethylphenyl- arseniodid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ₂ (C_6H_5)AsJ	189°	Aus Phenyl-2,4,6-tri- methylphenyl-arsin und Jodäthyl	Farblose Kristalle	" S. 233
Methyl-2,4,6-trimethylphenyl- arseniodid (CH_3NO_2) ₂ AsJ -chlorophenyl	186° 192° 257°	Aus Tri-2,4,6-trimethyl- phenyl-arsin und Jodmethyl auf dem Wasserbad	Prismen, sehr leicht in Chloroform	" S. 240

Methyl-tri-(4-äthylphenyl)-arseniodiodid (CH ₃)As(C ₆ H ₄ .C ₂ H ₅) ₃ I ₂	196°	Aus Tri-(4-äthylphenyl)- säure und Jodmethyl	Weiße Kristallmasse	Benda, S. 237
Methyl-tri-(4-äthylphenyl)-arseniodiodid (CH ₃)As(C ₆ H ₄ .C ₂ H ₅) ₃ I ₂	106°	Aus Tri-(4-äthylphenyl)- säure u. Jodmethyl	Rosettenförmig eingetragene Kristalle	Benda, S. 237
Äthyl-tri-(4-äthylphenyl)-arseniodiodid (C ₂ H ₅)As(C ₆ H ₄ .C ₂ H ₅) ₃ I ₂	185°	Aus Tri-(4-äthylphenyl)- säure und Jodmethyl	—	Benda, S. 238
Methyl-tri-(tert-butylphenyl)-arseniodiodid (CH ₃)As(C ₆ H ₄ .C(CH ₃) ₃) ₃ I ₂	196° Zers. bei 195°	Aus Tri-(tert-butylphenyl)- säure und Jodmethyl	Kristalle	Benda, S. 242
Methyl-tri-(4-äthylphenyl)-arseniodiodid (CH ₃)As(C ₆ H ₄ .C ₂ H ₅) ₃ I ₂	196°			
Methyl-tri-(4-äthylphenyl)-arseniodiodid (CH ₃)As(C ₆ H ₄ .C ₂ H ₅) ₃ I ₂	185°	Aus Tri-(4-äthylphenyl)- säure und Jodmethyl	Kristallförmig aus Benzol oder Alkohol	Lettermann, Mon. Bericht 1911, S. 27, 28.

vertheilte, Hauptbestand der organischen Arsenverbindungen.

oxyd, wobei beide Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt werden; beim Eindampfen des Filtrats vom Jodüber hinterbleibt die Base in Form eines Syrups. — Oxy-methyl-triphenyl-arsonium-chlorid, $(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}$, wird durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung der vorherbeschriebenen Base und Eindampfen als kristallinische, an der Luft zerfließliche Masse vom Sm. 119° erhalten. Das Chloroplatinat, $[(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, kristallisiert aus salzsaurem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Sm. 224° . — Oxy-methyl-triphenyl-arsoniumjodid,



in analoger Weise wie das Chlorid dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in gelben, sechsen Nadeln, die bei 171° schmelzen [Michaelis, A. 221, 178].

β -Oxyäthyl-triphenyl-arsoniumchlorid, „salzsaures Triphenylarsen-chohin“, $(\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{OH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}$, kann durch Erhitzen von Äthylarschlorhydrat mit Triphenylarsin am Rückflußkühler erhalten werden. Farblose Nadeln, die bei 215° schmelzen. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Salz zu einem in langen, goldgelben Nadeln kristallisierenden Chloroplatinat vom Sm. 225° [M., A. 221, 174].

Dimethyl-phenyl- α -oxybenzyl-arsonium-chloroplatinat,



fällt als tiefgelber Niederschlag aus bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des entsprechenden α -Chlorbenzyl-arsoniumchlorids (s. d.) in Wasser [Holle, B. 25, 1231].

e) Arsoniumverbindungen mit Carboxyl-gruppen, Arsenbetaine.

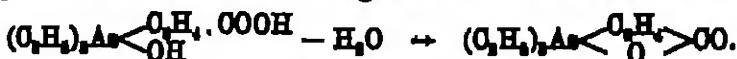
Zu diesen Substanzen kann man auf verschiedene Weise gelangen:

1. man behandelt Arsoniumverbindungen der Tolnolreihe oder der höheren Reihen mit Kaliumpermanganat; dabei werden die an den Arylen befindlichen aliphatischen Seitenketten zu Carboxylan oxydiert;

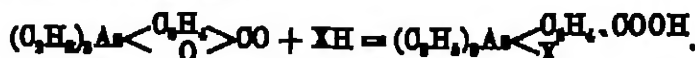
2. man vereinigt carboxylierte, tertiäre Arsine mit Halogenalkylan;

3. man vereinigt tertiäre Arsine mit Chloressigsäure.

Bemerkenswert ist, daß aus den carboxylierten Arsoniumhalogeniden das Halogen schon durch Alkali herabgenommen wird; dabei entstehen die entsprechenden Arsoniumhydroxyde oder deren innere Anhydride, die eine betainartige Konstitution besitzen:



In Säuren lösen sich diese Betaine zu normal konstituierten, carboxylierten Arsoniumsalzen auf:

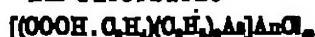


Die carboxylierten Arsoniumchloride („salzsauren Arsenbetaine“) reagieren mit Platinchlorid, sowie mit Goldchlorid analog den Arsoniumchloriden mit Kohlenwasserstoffresen.

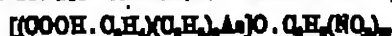
4-Carboxyphenyl-triäthyl-arsoniumchlorid, salzsaures Triäthylarsenbenzobetain, $(\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsCl}$.

Man löst *p*-Tolyl-triäthylarsoniumchlorid in Wasser und unterwirft es unter Zusatz von etwas Alkali der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat. Die Reaktion nimmt bei 50° 8—10 Tage in Anspruch. Ist schließlich Entfärbung eingetreten, so filtriert man, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, dampft zur Trockne und entzieht dem Rückstand das salzsaure Betain durch absoluten Alkohol. Es bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine strahlig-kristallinische Masse, die äußerst hygroskopisch ist; beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Exsiccator hinterbleibt es in langen, dünnen Nadeln [Michaelis, A. 290, 811].

Das Chloroplatinat, $[(\text{OOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, bildet kleine, hellgelbe Blättchen vom Sm. 225°. — Das Chloraurat

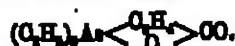


kristallisiert aus Alkohol in dünnen, gelben Blättchen, aus Wasser in langen, dünnen, goldgelben Nadeln, die bei 168° schmelzen. — Das Pikrat,

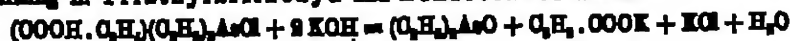


bildet goldgelbe Blättchen vom Sm. 183°.

Inneres Anhydrid des 4-Carboxyphenyl-triäthyl-arsoniumhydroxyds, Triäthylarsenbenzobetain,



Man versetzt die Lösung des entsprechenden Arsoniumchlorids mit Natriumcarbonat im Überschuß, dampft zur Trockne und extrahiert mit Alkohol. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator hinterbleibt das Betain als kristallinische Masse, mitunter auch in langen, tafelförmigen Kristallen, die äußerst hygroskopisch sind. Das Betain hat einen bitteren Geschmack und bildet mit Alkalien keine Salze. Gegen starke Kälte ist es sehr beständig (Unterschied vom Trimethylphosphorbenzobetain); erst durch 20stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird vollständige Spaltung in Triäthylarsinoxyd und Benzoesäure erzielt:

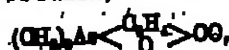


[ebenda, S. 812—814].

Denn 4-Carboxyphenyl-triäthyl-arsoniumverbindungen entsprechen die 4-Carboxyphenyl-trimethyl-arsoniumverbindungen, die in ganz analoger Weise dargestellt werden und, was das Kristallisationsvermögen des freien Betains und seines salzsauren Salzes anbetrifft, den Äthylverbindungen überlegen sind.

4-Carboxyphenyl-trimethyl-arsoniumchlorid, salzsaures Trimethylarsenbenzobetain, $(\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}$, kristallisiert aus Wasser in kleinen, weißen Nadelbüscheln, die sich oberhalb 400°, ohne zu schmelzen, zersetzen. — Das Chloroplatinat, $[(\text{OOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_3\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, bildet kleine, bläugliche Nadeln vom Sm. 225°. — Chloraurat, $[(\text{OOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_3\text{As}]\text{AuCl}_4$, Nadeln von goldgelber Farbe, Sm. 198° [A. 229, S. 314—315].

Trimethylarsenbenzobetain,



kristallisiert mit $2\frac{1}{2}$ Mol H_2O aus wasserhaltigem Alkohol in dünnen, flachen Tafeln, die luftbeständig sind und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. — 4-Carboxyphenyl-trimethylarsoniumbromid, $(OOH.C_6H_4)(OH)_3.AsBr$, wird durch Auflösen des freien Betains in wässriger Bromwasserstoffsäure erhalten und kristallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die sich gegen 970° zersetzen, ohne zu schmelzen. Das Nitrat, $(OOH.C_6H_4)(OH)_3.AsNO_3$, aus dem freien Betain und Salpetersäure erhalten, bildet harte Blättchen (aus Alkohol) vom Sm. 230° . Es (saurer?) Sulfat kristallisiert aus Alkohol in langen dünnen Nadeln [loc. cit. S. 315 bis 316].

4-Carboxyphenyl-methyl-diäthyl-arsoniumjodid, Jodmethylat der Diäthylarsinbenzoesäure, $(OO_2H.C_6H_4)(OH)_2(C_2H_5)_2.AsJ$. Man erhält Diäthylarsinbenzoesäure mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Die Verbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 151° [A. 280, 311].

Carboxymethyl-diäthyl-phenylarsoniumchlorid, saures Phenyl-diäthylarsenbetain, $(OOH.OH_2)(C_6H_5).C_2H_5.AsCl$, entsteht durch Vereinigung von Phenyl-diäthylarsin mit Mono-chloroessigsäure bei Wasserbadtemperatur. Weiße Nadeln, die bei 135° schmelzen. Das entsprechende Chloroplatinat,



bildet schöne, rote, glänzende Kristalle vom Sm. 161° [A. 280, 297]. — Der Äthylester des Carboxymethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumchlorids entsteht durch Erhitzen von Phenyl-diäthylarsin mit Mono-chloroessigsäureester im Rohr auf 100° . Das Chloroplatinat derselben kristallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Sm. 125° , das Pikrat schmilzt bei 90° [ebenda, S. 298].

Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumchlorid, saures Triphenylarsenbetain, $(OO_2H.OH_2)(C_6H_5)_3.AsCl$, bildet sich fast quantitativ, wenn man molekulare Mengen Triphenylarsin und Mono-chloroessigsäure auf dem Wasserbade schüttelt. Weiße Nadeln vom Sm. 145° . Das Chloroplatinat schmilzt bei 194° . — Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd, $(OO_2H.OH_2)(C_6H_5)_3.As.OH$, aus dem Chlorid mit alkoholischem Kalk, kleine, weiße Nadeln, die bei 125° schmelzen und sich in Alkohol sowie in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion lösen. Geht durch Erhitzen auf 100° unter Verlust von 1 Mol. H_2O in das ringförmige, innere Anhydrid, das Triphenylarsenbetain,



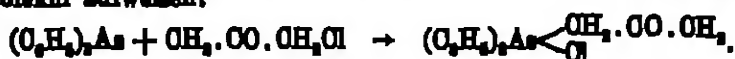
über [Michaelis, A. 221, 174—175].

Carboxymethyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumchlorid, saures *p*-Tri-tolylarsenbetain, $(OO_2H.OH_2)(CH_3.C_6H_4)_3.AsCl$. Die Vereinigung von Mono-chloroessigsäure mit dem Tri-*p*-tolylarsin erfolgt viel schwerer als mit dem Triphenylarsin. Weiße Kristallmasse vom Sm. 145° . Die wässrige Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Chloroplatinats, das bei 206° schmilzt [Michaelis, A. 221, 208].

c) Arsoniumverbindungen mit Ketogruppen, Arsenketobetaine.

Ähnlich wie mit Halogenalkylen vereinigen sich tertiäre Arsine mit α -halogensubstituierten Ketonen (Chloraceton, Chlor(brom)-

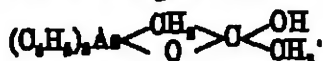
acetophanon); dabei entstehen Arsoniumsalze, die eine Ketogruppe im Molekül aufweisen:



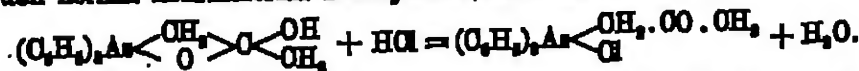
Diese Ketonylkörper schließen sich in ihrem Verhalten weniger den Arsoniumverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten als vielmehr den carboxylierten Arsoniumverbindungen insofern an, als auch ihr Halogen schon durch Alkali, ja selbst durch Soda herausgenommen wird. Die so erhaltenen halogenfreien Verbindungen sind zum Unterschied von den Arsoniumhydroxyden in Wasser wenig löslich, von neutraler Reaktion und gutem Kristallisationsvermögen; Michaelis [B. 23, 1566—1568] nimmt daher an, daß sie nicht die Konstitution von Ketonylarsoniumhydroxyden, z. B.



sondern vielmehr eine betainartige Konstitution besitzen:



Er bezeichnet die einschlägigen Verbindungen dementsprechend als Arsenketobetaine. Ähnlich den Betainen aus der Reihe der carboxylierten Arsoniumverbindungen lassen sich die Ketobetaine in Säuren zu den normal konstituierten Ketonylarsoniumsalzen auf, z. B.



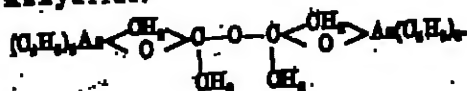
Die Doppelsalzbildung mit Platinchlorid entspricht dem Verhalten der Arsoniumsalze mit Kohlenwasserstoffresten.

Acetonyl-triphenyl-arsoniumchlorid, saures Triphenylmethyl-arsenketobetain, $(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}$. Triphenylarsin (6 g) wird mit Monochloracetox (4 g) mehrere Stunden unter Rückfluß auf 120° schüttet. Die mehrfach umkristallisierte Verbindung bildet ansehnlich quadratische Kristalle vom Sm. 173°. Gibt mit Platinchlorid einen rotbraunen Niederschlag des Chlorsaltzes, $[(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{PtCl}_6$, das in saurehaltigem Alkohol löslich ist [Michaelis, A. 221, 176].

Triphenylmethyl-arsenketobetain,



wird auf Zusatz von Kalconlange oder wässriger Soda zu der wässrigen Lösung des vorbeschriebenen sauren Salzes gefällt und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht rein erhalten. Perlmutterglanzende, rhombische Tafeln. Die Substanz schmilzt bei 122°, verliert in der Hitze $\frac{1}{2}$ Mol Wasser und wird wieder fest unter Bildung des Anhydrids:



Dieses Anhydrid schmilzt dann bei 194°. Es läßt sich aus wasserfreiem Benzol unverändert umkristallisieren, geht aber durch wasserhaltige Lösungsmittel wieder in das Betsain vom Sm. 198° über. — Acetonyl-triphenylarsoniumbromid, $(C_6H_5)_3OH_2.CO.OH.AsBr$, aus dem freien Ketobetsain und Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet kleine, farblose Kriställchen, die bei 165° schmelzen. Das jodwasserstoffsaurer Salz, $(C_6H_5)_3OH_2.CO.OH.AsJ$, analog dargestellt, schmilzt bei 161° [M., A. 221, 177—178].

Phenacyl-triphenylarsoniumbromid, bromwasserstoffsaurer Tetraphenylarsenketobetsain, $(C_6H_5.CO.OH)(C_6H_5)_3AsBr$, entsteht durch Verätherung von Triphenylarsin mit Bromacetophenon. Seidglänzende Nadelchen aus heißem Wasser, die bei 178° schmelzen [M., A. 221, 178].

Tetraphenylarsenketobetsain,



wird aus der Lösung des vorherbeschriebenen Bromids durch Kalziumlauge oder Soda abgeschieden; Durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man feine, weiße Nadelchen, die bei 176° schmelzen.

Phenacyl-triphenylarsoniumchlorid,



Darstellung aus Triphenylarsin und Chloracetophenon wie die entsprechende Acetonylverbindung. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, Sm. 165°. Das Chloroplatinat schmilzt bei 191°. — Das Jodid, $(C_6H_5)_3(C_6H_5.CO.OH)AsJ$, wird am besten durch Zusatz von Jodkaliumlösung zu einer heißen, wässrigen Lösung des Bromids erhalten. Es schmilzt bei 157°. — Das Nitrat,



entsteht durch Zusatz der entsprechenden Menge Silbernitrat zur heißen Lösung des Chlorids oder Bromids und kristallisiert aus dem Filtrat vom Halogenid in feinen, farblosen Nadelchen, die bei 184° schmelzen [Michaelis, A. 221, 179].

Homologe Verbindungen.

Acetonyl-tri-*p*-tolylarsoniumchlorid, salzsaures Tritolylmethylarsenketobetsain, $(CH_3.CO.OH)(CH_3.C_6H_4)_3AsCl$.

Man schüttet molekulare Mengen von Chloracetone und Tri-*p*-tolylarsin im Rohr 2—3 Stunden auf 85°. Die Verbindung schmilzt unter Bräunung bei 170°. Das Chloroplatinat, $[(C_6H_4)(CH_3.CO.OH)As]_2PtCl_4$, bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche, gelbe Nadelchen vom Sm. 210°. — Tri-*p*-tolylmethylarsenketobetsain



wird aus dem Chlorid durch Alkali abgeschieden. Glänzende Nadeln aus wässrigem Alkohol, die bei 118° schmelzen. — Acetonyl-tri-*p*-tolylarsoniumbromid, $(CH_3.CO.OH)(CH_3.C_6H_4)_3AsBr$, fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorides auf Zusatz wässriger Bromkaliumlösung aus. Nadeln, leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, nicht löslich in Bromkalium-haltigem Wasser; Sm. 159°. — Das entsprechende Jodid schmilzt bei 144° [M., A. 221, 208—211].

Phenacyltri-*p*-tolylarsoniumchlorid, salzsaures Tritolylphenylarsenketobetsain, $(C_6H_5.CO.OH)(CH_3.C_6H_4)_3AsCl$.

Darstellung durch Erhitzen molekularer Mengen von Chloracetophenon und Tri-*p*-tolylarsin auf 88° und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Aether-Alkohol. Weiße Nadeln vom Sm. 150°. Das Chloroplatinat bildet kleine, gelblichrote Nadelchen, die bei 205° schmelzen. — Tri-*p*-tolyl-phenylarsenketobetain,



gibt sich, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser; Sm. 160°. — Phenacyl-tri-*p*-tolyl-arsoniumbromid,



wird aus der Lösung des Chlorids durch Bromkalium abgeschieden und schmilzt bei 183°, das entsprechend dargestellte jodwasserstoffsaurer Salz bei 143° [M., A. 221, 210—211].

664

Sachregister.

A.

Acetaminoc-carboxy-phenylarsinsäure 122.
 — dicarboxy-phenylarsinsäure 122.
 — dimethylphenyl-arsinsäure 99.
 — methyl-carboxy-phenylarsinsäure 122.
 — methylphenyl-arsinsäure 98, 99.
 — nitro-methylphenyl-arsinsäure 98.
 — phenyl-arsinoxid 87.
 — phenylarsinsäure 96.
 — phenyl-arsinsäurelith 125.
 — phenyl-dichlorarsen-essigsäurehydrat 51.
 Acetanthrakyl-arsinsäure 122.
 Acetantrilol = Antracilin.
 Acetantrilol 96.
 Acetyl-triphenyl-arsoniumsalz 220, 220.
 — triphenyl-arsoniumsalz 220.
 Acetyl-methylphenyl-arsinsäure 118.
 — phenylarsinsäure 116.
 Acetylazyl = Anacotin.
 Acylurug 96.
 Acylurug-phenylarsinoxid 89.
 — phenylarsinsäure 118.
 — phenyldichlorarsin 53.
 Äthyl-arsin 10.
 — arabinosid 12.
 — arabinosäure 12.
 — arabinosid 12.
 — dibromarsin 11.
 — dichlorarsin 11.
 — diiodarsin 11.
 — diphenyl-tolyl-arsoniumjodid 220.
 Äthyl-äthyl-äthyl-dibromarsinbromid 57.
 — hexäthyl-phenylarsoniumbromid 22.
 — triäthyl-arsoniumbromid 22.
 Äthyl-phenyl-bromarsin 125.
 Äthyl-phenyl-chlorarsin 124.
 — phenylid-(dimethylphenyl-)arsonium-
 jodid 222.
 — phenylid-tolyl-arsoniumjodid 221.
 — phenylid-(trimethylphenyl-)arsonium-
 jodid 224.
 — phenyl-tolyl-benzyl-arsoniumjodid 222.
 — tribenzyl-arsoniumjodid 222.
 — trichlorarsin-arsoniumjodid 57.
 — trichlorarsin-arsoniumjodid 57.
 — triisopropylphenyl-arsoniumjodid 225.
 — triphenylarsoniumsalz 218.
 — tripropyl-arsoniumjodid 57.
 — triphenyl-arsoniumjodid 221.
 Äthyl-arsin 108 ff.
 Äthyl-äthyl-arsoniumsalz 221.
 Amino-arsinsäure 127.
 — brom-phenylarsinsäure 89.
 — carboxy-phenylarsinsäure 122.
 — chlor-phenylarsinsäure 88.
 — dimethylphenylarsinsäure 78, 84.
 — dioxyquackliber-phenylarsinsäure 122.

Amino-jod-phenylarsinsäure 89.
 — methylphenyl-arsinoxid 57.
 — methylphenyl-arsinsäure 78, 83, 84.
 — methylphenyl-trichlorarsinsäure 125.
 — nitro-phenyl-diiodarsin 52.
 — oxy-arsenobenzol 123.
 — oxy-methylphenyl-arsinsäure 125.
 — oxy-phenylarsin 47.
 — oxy-phenyl-arsinoxid 59.
 — oxy-phenyl-arsinsäure 122, 123.
 — oxyquackliber-phenylarsinsäure 122.
 — — methylphenyl-arsinsäure 122.
 — phenolarsinsäure 122 ff.
 — phenyl-arsin 46.
 — phenyl-arsinsäure 177.
 — phenyl-arsinoxid 56.
 — phenyl-arsinsäure 75, 78, 81, 82.
 — phenyl-arsinsäurelith 61, 62.
 — phenyl-arsintetrakisjodid-jodhydrat 54.
 — phenyl-dibromarsin-bromhydrat 51.
 — phenyl-dichlorarsin-chlorhydrat 51.
 — phenyl-diiodarsin-jodhydrat 51.
 Anisol-, Anisyl- vgl. Methoxy-phenyl-
 Anthranil-arsinsäure 122.
 Antracilin 97.
 Antracilin 82.
 Antracilin 75, 78, 81, 82, 83, 87.
 Antra-äthyl 17.
 — benzol 225 ff.
 — diäthyl 22.
 Antraerug 74, 77, 78, 82, 83, 81, 82, 84,
 110, 112, 177 ff.
 Antra-ketobenzol 225 ff.
 — methyl 16, 17.
 Antra-äthyl-arsinsäure 122.
 — anilin 144.
 — anisol 151.
 — benzol 157.
 — biphenyl 120.
 — carbin 94.
 — kresol 151.
 — naphthalin 120.
 — oxalinsäure 144.
 — phenol 151.
 — phenol 142, 156.
 — phenoxymethyl 151.
 — phenylglycol 144.
 — phenylglykolsäure 151.
 — tolylglycol 142.
 — verbindung 126 ff.
 — — unsymmetrische 141, 162.
 Antra-ketobenzol 194.
 Antra-ketol, Naphthalin 12.
 Arylarsindiolide 125 ff.
 Asphyl 83.
 Asphyl 83.
 Atanyl 83.
 Atanyl 83.
 Atamido-phenylarsinsäure 122.

Asobenzol-arsinsäure 72.
— diarsinsäure 72.
Asobenzol- und Aminoaryl-arsinsäuren
103 f.
Aromatischer Verbindungen 103 f.
Azoxybenzol-diarsinsäure 73.

B.

Benzarsin-chlorür 53.
— ige Säure 60.
— jodür 53.
— oxyd 60.
— Säure 118, 119, 120, 121.
Benzimidazol-arsinsäure 123.
Benzol-arsinsäure-azo-Dimethylamin 104.
— azo-Naphthol 107.
— azo-Naphthylamin 103.
— azo-Phenol 107.
— azo-Toluylendiamin 103.
Benzol-diarsinsäure 62.
— sulfonyl-amino-phenylarsinsäure 100.
Benzoyl-amino-phenylarsinsäure 101.
Benzylarsin 45.
— disulfid 124.
— Säure 62.
Benzyl-dichlorarsin 42.
Biphenyl-arsin-oxyd 55.
— arsintrichlorid 64.
— chlorarsin 60.
Bis-dijodmethyl-arsinsäure 24.
Brom-äthyl-trimethylarsindimethide 24.
— phenylarsinsäure 70.
Bisbiphenyl-arsin-oxyd 55.
— arsinsäure 62.
— arsintrichlorid 60.
— dichlorarsin 59.
Butyryl-amino-phenylarsinsäure 99.

C.

Carbamid-carboxy-phenylarsinsäure 122.
— methylphenylarsinsäure 102.
— phenylarsinsäure 101.
Carbonyloxy-amino-oxypheylarsinsäure
123.
Carbonyloxy-amino-phenylarsinsäure 51,
99.
Carboxy-diphenyl-tolylarsindichlorid 203.
Carboxylarsin Arylarsinsäuren 118 f.
Carboxymethyl-dimethyl-phenyl-arsin-
chlorid 226.
— triphenylarsin-oxyd 203.
— triphenyl-arsindimethchlorid 223.
— triphenyl-arsindimethchlorid 223.
Carboxyphenyl-arsin-ige Säure 60.
— phenylarsinsäure 119, 120.
— phenylarsinsäure-alkylid 120, 121.
— dimethylarsin 124.
— dimethylarsin-oxyd 203.
— dimethylarsin-oxyhalogenide 201.
— dimethylarsintrichlorid 214.
— dichlorarsin 55.
— diiodarsin 53.
— methyl-dimethyl-arsindimethid 223.

Carboxyphenyl-trimethyl-arsindimethchlorid
227.
— trimethyl-arsindimethide 227, 228.
Carboxy-triphenylarsin-dichlorid 203.
— triphenylarsin-oxyd 203.
— triphenylarsintrichlorid 214.
Chinarsin 60.
Chlor-acetamido-phenylarsinsäure 99.
— amino-phenylarsinsäure 77.
— dimethylphenyl-arsinsäure 70.
— methylphenyl-arsinsäure 70.
— methyl-triphenylarsindimeth-jodidchlorid
212.
— phenylarsinsäure 62.
Cumyl- u. Isopropylphenyl-
Cyanomethyl-amino-phenylarsinsäure 102.

D.

Diacetamido-dicarboxy-arsobenzol 122.
— dimethyl-phenylarsinsäure 172.
— diphenyl-arsindimethchlorid 169.
— diphenyl-arsinsäure 172.
Dimethoxy-arsobenzol 151.
Dimethylamino-phenylarsin-oxyd 53.
— phenylarsintrichlorid 62.
— phenyldichlorarsin-Chlorhydrat 51.
Dimethylarsin 12.
— benzolsäure 124.
— Jodmethylat 223.
— jodid 20.
— oxyd-benzolsäure 203.
— Säure 22.
— sulfid-benzolsäure 214.
— trichlorid 22.
Dimethyl-diphenyl-arsindimethide 217.
Dimethyl-phenyl-tolylarsindimethid 220.
Dimethylamino-aryl-arsinsäuren 109.
Diamino-arsobenzol 144.
— arsenokresol 160.
— dimethylphenyl-arsinsäure 172.
— dioxy-arsobenzol 152, 153, 154, 157,
160, 161.
— dioxy-dijodarsobenzol 152.
— dioxy-dimethyl-arsobenzol 160.
— diphenyl-arsindimethchlorid 169.
— diphenylarsinsäure 74, 172.
— disulfid-diaminsäure 122.
— oxy-arsobenzol 163.
— oxy-phenylarsinsäure 127.
— phenylarsinsäure 127, 128.
Diankyl-arsin-oxyd 162.
— chlorarsin 156.
Dibenzarsin-ige Säure 123.
Dibenzarsin-jodür 165.
— Säure 123.
Dibenzyl-arsinsäure 172.
— trichlorarsinsäure 122.
Dibrom-amino-phenylarsinsäure 90.
— oxy-phenylarsinsäure 114.
— propyl-triphenyl-arsindimethid 219.
Dibutyl-arsobenzol 122.
Diamphor-arsinsäure 121.
Dicarboxy-dimethyl-triphenylarsin-oxyd 220.

Dicarboxy-diphenylarsinsäure 180.
 — phenylarsinsäure 181.
 — tetramethyl-triphenylarsinoxid 209.
 — triphenyl-arsindichlorid 209.
 — triphenyl-arsinoxid 209.
 Dichlor-amino-phenylarsinsäure 89.
 — dimethyl-phenylarsinsäure 70.
 — dioxy-amino-arsenobenzol 168.
 — oxy-phenylarsinoxid 89.
 — oxy-phenylarsinsäure 114.
 Dimethylarsin 18.
 — chlorid 80.
 — chlorid-dibromid 89.
 — oxyd 82.
 — säure 85.
 — sulfid 82.
 Dimethoxy-amino-phenylarsinsäure 90.
 — arsenobenzol 148.
 — methyl-arsinsäure 14.
 — oxy-phenylarsinsäure 114.
 Dimethoxy-arsenobenzol 181.
 — diphenylarsinoxid 168.
 — diphenyl-chlorarsin 168.
 Dimethyl-diäthylarsin 28.
 — äthylarsin 28.
 — äthylarsin-dibromid 29.
 Dimethylamino-benzyliden-arsinsäure 104.
 — bromphenyl-arsinoxid 88.
 — — arsinsäure 109.
 — — arsinsulfid 62.
 — — dichlorarsin-Chlorhydrat 81.
 — — dimethylphenyl-arsinoxid 88.
 — — — arsinsäure 110.
 — — — arsinsulfid 62.
 — — chlorarsin-Chlorhydrat 82.
 — — dioxy-arsenobenzol 168.
 — — methoxyphenyl-arsinoxid 88.
 — — — arsinsäure 187.
 — — — arsinsulfid 62.
 — — — dichlorarsin-Chlorhydrat 82.
 — — methyl-äthyl-phenylarsinsäure 110.
 — — methoxyphenyl-arsinoxid 88.
 — — — arsinsäure 109, 110.
 — — — arsinsulfid 62.
 — — — dichlorarsin-Chlorhydrat 82.
 — — naphthyl-arsinoxid 82.
 — — — arsinsäure 110.
 — — — arsinsulfid 62.
 — — — dichlorarsin-Chlorhydrat 82.
 — — oxy-phenylarsinsäure 114.
 — — phenyl-arsinoxid 88.
 — — — arsinsäure 109.
 — — — arsinsulfid 62.
 Dimethyl-arsenobenzol 199.
 — — arsin 17.
 — — arsinarsinid 90.
 — — arsinarsinid 90.
 — — arsinarsinid 91.
 — — arsinarsinid 92.
 — — bromarsin 19, 20.
 — — chlorarsin 19.
 — — diäthyl-arseniumsalze 28.
 — — — arseniumjodid 86.

Dimethyl-diäthyl-arseniumjodid 86.
 — — diäthyl-arseniumjodid 87.
 — — dimethyl-arseniumjodid 87.
 — — — kaliodid 97.
 — — diisobutyl-arseniumjodid 86.
 — — diisopropyl-arseniumjodid 86.
 — — diphenyl-arsinoxid 168.
 — — — arsinsäure 178.
 — — — arsintrichlorid 171.
 — — — arseniumsalze 217.
 — — — chlorarsin 168.
 — — dipropyl-arseniumjodid 86.
 — — jodarsin 90.
 — — phosphen-diaminsäure 180.
 — — phenyl-arsindichlorid 184.
 — — — arsinarsinchlorid 64.
 — — — arsinarsinid 58.
 — — — arsinarsinid 60.
 — — — arsinarsinid 60.
 — — — arsintrichlorid 64.
 — — — chlorbenzyl-arseniumchlorid 216.
 — — — dichlorarsin 49.
 — — — difodarsin 49.
 — — — oxybenzyl-arsenium-chloroplatinat 296.
 — — propyl-arsin-Jodhydrat 88.
 — — — isomethyl-arseniumjodid 87.
 — — pyro-arsinsäure 14.
 Dimethoxy-amino-phenylarsinsäure 90.
 — — — triphenylarsin 190.
 — — — arsenobenzol 148.
 — — — dimethyl-arsenobenzol 148.
 — — — diphenyl-arsinhydrat 167.
 — — — arsinmonosulfid 169.
 — — — arsinsäure 176.
 — — — bromarsin 168.
 — — — chlorarsin 168.
 — — — arsindichlorid 90.
 — — — oxy-phenylarsinsäure 115.
 — — — tetramethyl-arsenobenzol 144.
 Dioxo-amino-arsenobenzol-amino-arsig-
 säure 188.
 — — arsenobenzol 148.
 — — arsenobenzol-diamin-arsinsäure 168.
 — — benzyliden-arsinsäure 104.
 — — dimethyl-arsenobenzol 181.
 — — dimethyl-phenylarsinsäure 180.
 — — diphenylarsinsäure 180.
 Diphenyl-äthyl-arsin 185.
 — — — arsintrichlorid 186.
 — — — arsenobenzol 186.
 Diphenyl-arsin 164.
 — — arsinchlorobromid 170.
 — — arsinhydrat-dicarbonsäure 168.
 — — arsinige Säure 167.
 — — arsinarsinchlorid 170.
 — — arsinarsinid 167.
 — — arsinarsinid 178.
 — — arsinarsinid 169.
 — — arsintrichlorid 170.
 — — arsintrichlorid 170.
 — — benzarsinsäure 208.
 — — — äthylarsin-chlorid 209.
 — — bromarsin 168.

Diphenyl-chlorarsin 163.
 Diphenyl-chinocollin-arsinsäure 199.
 Diphenyl-harnstoff-diazinsäure 169.
 — Jodarsin 164.
 — — dicarbonat 166.
 — methylarsin 188.
 — methylphenyl-arsinsulfid 212.
 — sulfobenzarsinsäure 214.
 — tolyarsin 168.
 — — hydroxyd 203.
 Dipropyl-arsin 18.
 — arsinsäure 26.
 — diäthoxy-arsoniumjodid 27.
 Dimasobenzol-diazinsäure 78.
 — telarsinsäure 78.
 Diäthyl-chlorarsin 165.

E.

Einstellung der Arsenverbindungen 12.
 Essenz 14.

F.

Formyl-amino-phenylarsinsäure 99.

G.

Glycol-amino-ox-arsenobenzol 162.
 Grundformen der Arsenverbindungen 2.

H.

Hämatogene 101.
 Hämatin 100.
 Hexalkyl-diammonium-verbindungen 50, 51.
 Hexabrom-diamino-diphenylarsinsäure 179.
 Hexacarbonyl-triphenylarsinoxyd 211.
 Hexamethyl-diammonium-dioxy-arsenobenzol 160.
 — telarsino-triphenylarsin 192.

I.

Indolarsinsäuren 181.
 Isomethyl-arsinsulfid 12.
 — arsinsäure 15.
 — kakodyloxid 22.
 — telbromyl-arsoniumjodid 222.
 Isopropyl-phenylarsinsäure 68.
 — phenyl-dichlorarsin 50.
 — telbromyl-arsoniumjodid 222.
 — teläthyl-arsoniumjodid 251.

J.

Jodarsenobenzol 162.
 Jodarsenverbindungen 187.
 Jodmethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumjodid 219.
 — — telphenyl-arsoniumbenzol 218.
 — — teläthyl-arsoniumjodid 219.
 Jodphenyl-arsinoxyd 54.

Jodphenyl-arsinsäure 70.
 — diiodarsin 50.

K.

Kakodyl 22.
 — bromid 19.
 — chlorid 19.
 — cyanid 20.
 — disulfid 22.
 — fluorid 20.
 — jodid 20.
 — oxyd 21.
 — säure 23.
 — sulfid 22.
 — telchlorid 22.
 — telarsinsäure 24.
 Kharzin 24.
 Kresolarsinsäure 117, 118.

L.

Malonyl-amino-phenylarsinsäure 100.
 Mercurierte Arsinsäuren 192.
 Methyl- vgl. Trimethylphenyl.
 Metarsinsäure 78.
 Methan-arseno-arsino-ox-benzol 162.
 Methoxy-dimethylamino-phenylarsinsäure 187.
 — phenyl-arsinnoxid 50.
 — — arsinsäure 114.
 Methoxy-phenyl-dichlorarsin 54.
 — äthyl-diphenylarsoniumbenzol 217.
 — — phenyl-tolyl-arsoniumjodid 220.
 Methyl-allyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid 222.
 Methylarsino-ox-phenylarsinsäure 124.
 — phenylarsinnoxid 55.
 Methyl-arsin 10.
 — — dichlorid 10.
 — — diiodid 10.
 — — disulfid 14.
 — — oxyd 11.
 — — säure 12.
 — — sulfid 12.
 — — telarschlorid 12.
 — — telarsjodid 12.
 — — carbamino-phenylarsinsäure 102.
 — — carboxy-phenylarsinsäure 191.
 — — chlor-indol-arsinsäure 181.
 — — diäthyl-arsin 22.
 — — phenyl-arsoniumjodid 218.
 — — tolyl-arsoniumjodid 220.
 — — diphenyl-tolyl-arsoniumjodid 220.
 — — hexamethyl-diamino-teläthyl-arsoniumjodid 219.
 — — indol-arsinsäure 181.
 — — isetol-arsinsäure 181.
 Methylphenyl-arsinnoxid 54.
 — — arsinoxidchlorid 55, 54.
 — — arsinoxid 55.
 — — arsinsäure 57.
 — — anhydrid 57.
 — — arsinsäure-azo-Dimethylamin 106.

Methylphenyl-arsinsäure-azo-Phenol 107.
 — arsinolä 184.
 — arsinolä 60.
 — arsinotrachlorid 62, 64.
 — bromarsin 184.
 — dichlorarsin 48.
 — di-(dimethylphenyl)-arsoniumjodid 222.
 — ditolyl-arsoniumjodid 220.
 — di-(trimethylphenyl)-arsoniumsalze 224.
 Methyl-propyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid 221.
 — triäthyl-arsoniumjodid 87.
 — tri-(äthylphenyl)-arsoniumjodid 225.
 — tribenzyl-arsoniumsalze 222.
 — tri-(biphenyl)-arsoniumjodid 225.
 — tri-(butylphenyl)-arsoniumjodid 225.
 — tri-(dimethylphenyl)-arsoniumsalze 224, 225.
 — tri-(isopropylphenyl)-arsoniumjodid 225.
 — tritailor-triphenyl-arsoniumsalze 219.
 — triphenyl-arsoniumsalze 212.
 — tri-(pbenzylbenzol)-arsoniumjodid 225.
 — tritolyl-arsoniumsalze 221.
 — tri-(trimethylphenyl)-arsoniumsalze 224.
 Mayersche Reaktion 12, 15, 22, 29, 68.
 Monomethyl-amin-phenylarsinsäure 108.

N.

Naphthol-arsinsäure 181.
 Naphthol-arsinsäure 118.
 Naphthylamin-arsinsäure 64.
 Naphthyl-arsinoyd 25.
 — arsinolä 68.
 — dichlorarsin 50.
 Natriumhydrogensulfid 141.
 Neomylamin 159.
 Nitro-amino-methyl-phenylarsinsäure 64.
 — phenylarsinsäure 77, 81, 90.
 — arsinolä 60.
 — benzarsinsäure 191.
 — carbodithoxy-amino-phenylarsinsäure 81, 100.
 — carboxy-phenylarsinsäure 121.
 — chlor-methyl-phenylarsinsäure 71.
 — chlor-phenylarsinsäure 71.
 — diazo-phenylarsinsäure 92.
 — dimethyl-phenylarsinsäure 72.
 — kresolarsinsäure 117.
 — methyl-phenylarsinsäure 71.
 — methyl-phenylarsinsäure 61.
 — methyl-phenyl-dibromarsin 81.
 — oxalarsinsäure 100.
 — oxy-phenylarsinsäure 114.
 — phenylarsinsäure 180.
 Nitrophenyl-arsinsäure 125.
 — arsinolä 60.
 — arsinolä 70, 72.
 — arsinotrachlorid 182.
 — arsinotrachlorid 64.
 — dibromarsin 80.
 — dichlorarsin 50.

Nitroso-phenylarsinsäure 72.
 Nomenklatur der Arsenverbindungen 1 ff.

O.

Oxindan 98.
 Oxalyl-amino-phenylarsinsäure 100.
 Oxid-arsinsäure 100.
 Oxy-äthyl-triphenyl-arsoniumchlorid 226.
 — aryl-arsinsäure 110 ff.
 — benzyliden-arsinsäure 104.
 — carboxy-phenylarsinsäure 122.
 — diazo-phenylarsinsäure 125.
 — dichlorquack Silber-phenylarsinsäure 122.
 — dinitro-phenylarsinsäure 112.
 — dikoxyquack Silber-phenylarsinsäure 122.
 — methyl-nitrophenylarsinsäure 117.
 — methylphenyl-arsinsäure 117, 118.
 — methyl-triphenyl-arsoniumsalze 216, 226.
 — naphthyl-arsinsäure 112.
 — nitrophenyl-arsinsäure 111.
 — oxyquack Silber-methyl-phenylarsinsäure 122.
 Oxyphenyl-arsin 47.
 — arsinoyd 60.
 — arsinolä 112.

P.

Pentamethyl-arsin 22.
 Phenacyl-triphenyl-arsoniumsalze 220.
 — tritolyl-arsoniumsalze 220, 221.
 Phenanthro-phenazin-arsinsäure 190.
 Phenazin-diacetinsäure 190.
 Phenetyl- vgl. Acetoxypheyl.
 Phenol- vgl. Oxyphenyl.
 — arsinolä 110 ff.
 Phenoxyl-arsinsäure 112.
 Phenoxyl-diphenylarsin 167.
 — diphenylarsinhalogenide 170, 171.
 Phenyl-äthyl-propyl-allyl-arsoniumbromid 216.
 — äthyl-propylarsin 125.
 — arsin 45.
 — arsinolä-Mater 54.
 — arsinolä 54.
 — arsinoydbromid 62.
 — arsinoyd-chlorid 62.
 — arsinoyd 54.
 — — diphenyl-hemiacetarsinsäure 211.
 — — diphenyl-tetracetarsinsäure 210.
 — arsinolä 66.
 — — anhydrid 67.
 — arsinotrachlorid 122.
 — arsinolä 60.
 — arsinotrachlorid 62.
 Phenylbenzol- vgl. Biphenyl.
 Phenyl-carbamino-phenylarsinsäure 102.
 — — dimethyl-arsinobenzol 222.
 — — arsin 125.
 — — arsinodihalogenide 125.
 — — dibenzarsinsäure 203.
 — — dimethylarsin-chlorid 202.

- Triäthyl-arsindihalogenide 28, 29.
 — arsinoxyd 80.
 — arsinsulfid 80.
 Tri-(äthylphenyl)-arsin 189.
 — — arsin-dihalogenide 199.
 — — arsinhydroxyd 204.
 — — arsinsulfid 218.
 Triäthyl-phenyl-arsoniumjodid 216.
 — tolyl-arsoniumjodid 220.
 Triäthyl-trimethylphenyl-arsinsulfid 214.
 — triphenylarsin 190, 191.
 — triphenyl-arsinoxyd 207.
 — tritolyl-arsin 191.
 Triäthyl-arsin 189.
 Tribenzaminide Säure 194.
 Tribenzarsinsäure 210.
 Tribenzoyl-amino-triphenylarsin 192.
 — — triphenylarsinoxyd 207.
 Tribenzoyl-amino-tritolyl-arsin 192.
 — arsin 189.
 — arsinidjodid 198.
 — arsinoxyd 204.
 — arsinoxyhalogenide 198.
 — arsinsulfid 218.
 Tri-(biphenyl)-arsin 189.
 — — arsinidibromid 200.
 — — arsinidichlorid 200.
 — — arsinoxyd 204.
 — — arsinoxyhalogenide 200.
 — arsinsulfid 214.
 Tri-(butylphenyl)-arsin 189.
 — — arsinidichlorid 199.
 — — arsinoxychlorid 200.
 — arsinoxyd 204.
 Triäthyl-arsinhydroxyd 211.
 Triäthyl-triphenylarsin 184.
 — triphenylarsinhydroxyd 210.
 Trichlor-trinitro-triphenylarsin 190.
 — — triphenylarsin-dihalogenide 200, 201.
 — — triphenyl-arsinoxyd 206.
 Tri-(dimethylphenyl)-arsin 189.
 — — arsinidichlorid 198.
 — — arsinhydroxyd 204.
 — — arsinoxyd 204.
 — arsinsulfid 218.
 Tricocamyl-phenyl-arsoniumjodid 217.
 Tri-(isopropylphenyl)-arsin 189.
 — — arsindihalogenide 199.
 — — arsinoxyd 205.
 — arsinsulfid 218.
 Trimethoxy-triphenyl-arsin 196.
 Trimethyl-äthyl-arsoniumjodid 84.
 — allyl-arsoniumjodid 84.
 — azomethan-phenol-arsinsäure 194.
 — azobenzol 227, 228.
 — arsin 27.
 — arsin-dihalogenide 22.
 — arsinoxyd 22.
 — arsinsulfid 22.
 — phenylarsinsäure 92.
 Tri-(methoxyphenyl)-arsinsulfid 218.
 Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid 216.
 — — dichlorarsin 48.
 Trimethyl-tolyl-arsoniumjodid 220.
 Trinaphthyl-arsin 189.
 — arsinidibromid 200.
 — arsinhydroxyd 205.
 — arsinoxybromid 200.
 — arsinoxyd 205.
 — arsinsulfid 218.
 — arsinidibromid 200.
 — arsinidichlorid 200.
 Trinitrophenyl-di-(dimethylphenyl)-arsinoxyd 206.
 — di-(trimethylphenyl)-arsinoxyd 208.
 Trinitro-tri-(äthylphenyl)-arsinoxyd 200.
 — tri-(isopropylphenyl)-arsinoxyd 206.
 — triphenylarsin 190.
 — — dibromid 200.
 — — oxyd 205, 206.
 — tritolylarsin 190.
 — — dichlorid 201.
 — — oxyd 206.
 Triphenyl-arsin 189.
 Triphenyl-arsenbetain 228.
 — arsenocholin 228.
 — arsin 189.
 — arsin-dihalogenide 192, 197.
 — arsinhydroxyd 208.
 — arsinoxychlorid 196.
 — arsinoxyd 208.
 — — dicarbonsäure 209.
 — — telmsulfäure 207.
 — arsinsulfid 212.
 — arsinidibromid 197.
 Tri-(phenylbenzol)-arsinsulfid 214.
 Triphenyl-methyl-arsenketobetain 229.
 Tripropyl-arsin 88.
 — arsinoxyd 80.
 Tritolyl-arsenbetain 228.
 — arsin 189.
 — arsin-dihalogenide 197, 198.
 — arsinhydroxyd 204.
 — arsinoxyd 204.
 — arsinoxyhalogenide 197, 198.
 — arsinidibromid 198.
 — benzyl-arsenochlorid 228.
 — methyl-arsenketobetain 220.
 — phenyl-arsenketobetain 221.
 Tri-(trimethylphenyl)-arsin 189.
 — — arsinidibromid 199.
 — — arsinhydroxyd 204.
 — — arsinoxyd 205.
 — — arsinoxyhalogenide 199.
- V.
- Vinyl-trimethyl-arsenochlorid 84.
 — — arsinhydroxyd 84.
- W.
- Wasserföhr 146.
- X.
- Xylol- vgl. Dimethylphenyl.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Grundlagen und Erfolge der Chemotherapie.

Von

Geh. Rat Prof. Dr. P. Ehrlich.

Mit 18 Tafelabbildungen. Lex. 8°. 1911. - geb. M. 1.80.

Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung.

Von

Dr. M. Nierenstein.

Lex. 8°. 1912. geb. M. 2.—

Chemie in Einzeldarstellungen.

Herausgegeben von Prof. Dr. J. Schmidt.

I. Band.

Die Ketene.

Von Prof. Dr. H. Staudinger

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 8 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geb. M. 4.80; geb. M. 5.50.

II. Band.

Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

Von Prof. Dr. A. Sikla

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 5 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geb. M. 3.00; geb. M. 4.—

III. Band.

Spektrochemie organischer Verbindungen.

Molekularrefraktion und -Dispersion.

Von Dr. Fritz Eisenlohr,

Privatdozent an der Universität Gießen.

Mit 18 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geb. M. 7.—; geb. M. 7.50.

Neuester Verlag von FREDERIK HENCKE in Stuttgart.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Vortragsdarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Berlin.

- I. Band. Die Anwendung der Hydratze in der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. J. Schmidt. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkarten. Von Direktor H. Miesner. Lex. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 18 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV/V. Band. Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegung von Elektrolyt oder Elektrode. Von Dr.-Ing. A. Flecher. Mit 41 Abbildungen und 186 Tabellen. Lex. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. Die Untersuchung von Elementallösungen. Von Prof. Dr. F. W. Harnack. Mit 7 Abbildungen und 88 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VII. Band. Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds. Von Dr. L. Miesner. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VIII/IX. Band. Methoden zur Untersuchung von Misch- und Mischkohlensäuren. Von Dr. Kurt Tschert. Mit 54 Abbildungen und 97 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
- X. Band. Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. Von Privatdoz. Dr. L. Meiser. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- XI/XII. Band. Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatdoz. Dr. G. Weber. I. Allgemeiner Teil. Lex. 8°. 1910. geh. M. 20.—; in Leinw. geb. M. 21.—
- XIII. Band. Stand und Wege der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Böttger. Lex. 8°. 1911. geh. M. 1.80; in Leinw. geb. M. 2.40.
- XIV/XV. Band. Die Analyse der seltenen Erden und der Erdoberer. Ceriterden, Yttererden, Zirkonerde und Thorerde, Titanerde, Nioberde und Tantalerde. Von Prof. Dr. R. J. Meyer und Privatdoz. Dr. O. Hauser. Lex. 8°. 1912. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 10.80.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Jährlich erscheint ein Band Lex. 8° von 12 Heften. Preis eines Bandes M. 15.—

Einzelne Hefte im Sonderabdruck à M. 1.50.

Neuerster Band im Erscheinen.

1: Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. Von Dr. Paul Euggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/5: Organische Arsenverbindungen und ihre chemisch-physikalische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein. — 4/8: Die Oxidation des Ammoniums zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Von Prof. Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Alkalien über die Substitutionstheorie 1834—1848. Von Prof. Dr. Edv. Hjelte. — 8/10: Die periodischen Beziehungen in der Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen.